Über neue Derivate der Selensäure

Irmgard Wilhelm

1962

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546824_0040

Über neue Derivate der Selensäure

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt von

Irmgard Wilhelm

aus Augsburg

1962

R. UNIV. BIBLIOTHEK GIESEN

Berichterstatter: 1. Prof. Dr. Max Schmidt
2. Prof. Dr.-Ing. Dr.rer.nat.h.c. Egon Wiberg

Tag der mündlichen Prüfung: 19.12.1962

Satz und Druck: Steinbauer u. Rau, München 2

Meinen Eltern

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 1959 bis Juli 1962 im Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Max Schmidt durchgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. Max Schmidt,

schulde ich für seine wertvollen Ratschläge und seine stets hilfsbereite Unterstützung grossen Dank.

Gleichfalls danken möchte ich

Herrn Prof. Dr.-Ing. Egon Wiberg

für die während meiner Studienzeit mir zur Verfügung gestellten Institutsmittel.

Inhaltsverzeichnis

Seite

THEORETISCHER TEIL

A. Aufgabenstellung 1

B. Selentrioxid 2

1. Bisherige Kenntnisse über Selentrioxid und seine Derivate . . . 2
2. Darstellung von Selentrioxid 4
3. Darstellung von Selentrioxid-Lösungen 5

C. Chlorselensäure und Derivate 5

I. Chlorselensäure 5

1. Darstellung der Chlorselensäure 5
2. Eigenschaften der Chlorselensäure 7
3. Verhalten in ätherischer Lösung 7

II. Chlorselensäureester 8

1. Chlorselensäuresilylester 8
a) Darstellung von Chlorselensäuretrimethylsilylester 8
b) Eigenschaften des Chlorselensäuretrimethylsilylesters . . . 10
α) Physikalische Eigenschaften 10
β) Chemische Eigenschaften 10
γ) Zur Stabilität 11
2. Chlorselensäurestannylester 12
a) Selentrioxid und Trimethylchlorstannan 12
b) Selentrioxid und Triphenylchlorstannan 13

D. Fluorselensäure 14

1. Selentrioxid und Kaliumhydrogenfluorid 15
2. Selentrioxid und Fluorwasserstoff 16

Seite

E. Thioselensäuren und Derivate 17

I. Schwefelabbau mit Selenit-Ion 17

II. Umsetzung von Selentrioxid mit Schwefelwasserstoff und seinen Alkyl- und Arylderivaten 20

1. Selentrioxid und Schwefelwasserstoff 20
2. Selentrioxid und Butylmerkaptan 21
3. Selentrioxid und Thiophenol 22
4. Selentrioxid und Benzylmerkaptan 22
5. Selentrioxid und Diäthylsulfid 24

III. Einwirkung von Chlorselensäure auf Schwefelwasserstoff und dessen Alkyl- und Arylderivate 25

1. Chlorselensäure und Schwefelwasserstoff 25
2. Chlorselensäure und Butylmerkaptan 27
3. Chlorselensäure und Thiophenol 28
4. Chlorselensäure und Diäthylsulfid 28

IV. Thiolyse von Chlorselensäureestern 28

1. Thiolyse von Chlorselensäuretrimethylsilylester 28
2. Thiolyse von Chlorselensäuretrimethylstannylester 29
3. Thiolyse von Chlorselensäuretriphenylstannylester 30

V. Thiolyse von Fluorselensäure 30

EXPERIMENTELLER TEIL

B. Experimentelle Voraussetzungen 31

1. Darstellung von Selentrioxid 31
2. Darstellung von Selentrioxid-Lösungen 31
3. Sonstige Ausgangsmaterialien 32
4. Einige Grundregeln beim Arbeiten mit Selentrioxid 32

C. Chlorselensäure und Derivate 33

I. Chlorselensäure 33

1. Darstellung von Chlorselensäure 33
2. Verhalten in ätherischer Lösung 34

Seite

II. Chlorselensäureester 36

1. Chlorselensäuresilylester 36
a) Selentrioxid und Trimethylchlorsilan 36
b) Chlorselensäure und Trimethylchlorsilan 38
c) Chlorselensäuretrimethylsilylester und Natriumsilanolat .. 38
d) Chlorselensäuretrimethylsilylester und Pyridin 39

2. Chlorselensäurestannylester 39
a) Selentrioxid und Trimethylchlorstannan 39
b) Selentrioxid und Triphenylchlorstannan 40

D. Fluorselensäure 42

1. Selentrioxid und Kaliumhydrogenfluorid 42
2. Selentrioxid und Fluorwasserstoff 44

E. Thioselensäuren und Derivate 45

I. Schwefelabbau mit Selenit-Ion 45

II. Umsetzung von Selentrioxid mit Schwefelwasserstoff und seinen Alkyl- und Arylderivaten 47

1. Selentrioxid und Schwefelwasserstoff 47
2. Selentrioxid und Butylmerkaptan 48
3. Selentrioxid und Thiophenol 50
4. Selentrioxid und Benzylmerkaptan 50
5. Selentrioxid und Diäthylsulfid 52

III. Einwirkung von Chlorselensäure auf Schwefelwasserstoff und dessen Alkyl- und Arylderivate 53

1. Chlorselensäure und Schwefelwasserstoff 53
2. Chlorselensäure und Butylmerkaptan 58
3. Chlorselensäure und Thiophenol 59
4. Chlorselensäure und Diäthylsulfid 60

IV. Thiolyse von Chlorselensäureestern 60

1. Thiolyse von Chlorselensäuretrimethylsilylester 60
2. Thiolyse von Chlorselensäuretrimethylstannylester 62

Seite

3. Thiolyse von Chlorselensäuretriphenylstannylester 63

V. Thiolyse von Fluorselensäure 63

F. Zusammenfassung 65

Literaturverzeichnis 67

THEORETISCHER TEIL

A. Aufgabenstellung

Im Gegensatz zu den schon lange bekannten und genau untersuchten Verbindungen Chlorsulfonsäure und Fluorsulfonsäure sowie den Thiosulfaten waren die entsprechenden Derivate der Selensäure noch nicht bekannt.

Es war die Aufgabe vorliegender Arbeit, die Chlorselensäure, sowie die Fluorselensäure darzustellen und eventuell dazugehörige Derivate zu finden.

Weiterhin sollte die Bildungsmöglichkeit von Thioselenaten untersucht werden.

Im folgenden wird beschrieben, wie diese Aufgabe gelöst werden konnte.

B. Selentrioxid

1. Bisherige Kenntnisse über Selentrioxid und seine Derivate

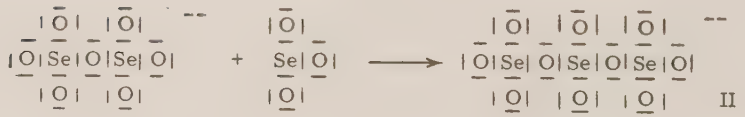
Selentrioxid kennt man erst seit wenigen Jahren. Es ist daher nicht verwunderlich, dass über diese sehr reaktionsfähige und experimentell recht schwierig zugängliche Substanz bis jetzt sehr wenig veröffentlicht ist.

Leider sind noch keine physikalisch-chemischen Untersuchungen des Selentrioxids durchgeführt worden, so dass wir bezüglich des Molekülbaus auf Analogieschlüsse mit dem Schwefeltrioxid angewiesen sind.

Wir können mit Sicherheit annehmen, dass die Selentrioxid-Molekel ein Elektronensextett besitzt, das im allgemeinen keine grosse Stabilität aufweist. Nach den Theorien von W. KOSSEL [1] und G.N. LEWIS [2] haben solche Verbindungen das Bestreben, eine Achterschale, also eine Edelgaskonfiguration zu erreichen. Als sog. Lewissäure mit Elektronenlücke sucht Selentrioxid sein Oktett mit Hilfe einer Lewis-Base, einer Verbindung mit mindestens einem freien Elektronenpaar, aufzufüllen. Dies kann auf verschiedene Art vor sich gehen.

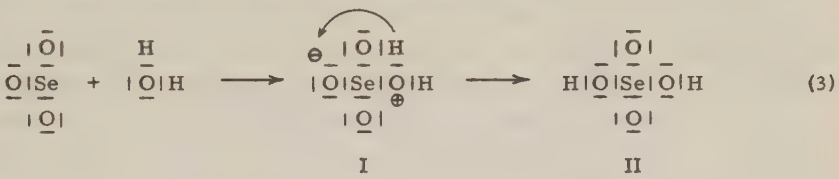
Im einfachsten Fall reagiert ein Selensäure-Molekül dank seiner freien Elektronenpaare am Sauerstoff als Reaktionspartner. Auf Grund der thermoanalytischen und röntgenographischen Untersuchung des Systems SeO_3-H_2SeO_4 haben K. DOSTAL [3] und M. CERNOHORSKY [4] die Existenz der Diselensäure (I) und Triselensäure (II) nachgewiesen.

(1)



(2)

Wie das Schwefeltrioxid vereinigt sich das Selentrioxid mit Wasser sehr lebhaft. Dabei haben wir uns folgenden Reaktionsverlauf vorzustellen, der am Monohydrat des Schwefeltrioxids durch BAUMGARTEN[5] verifiziert wurde.

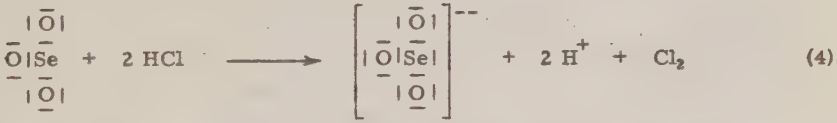


(3)

I II

Zuerst erfolgt Anlagerung des Anhydrids an das Elektronenpaar des Sauerstoffs (I), daran schliesst sich die Protonenwanderung und Bildung der Selensäure (II).

Selentrioxid kann sich nicht nur an ein freies Elektronenpaar des Substituenten anlagern, sondern kann auch einem geeigneten Stoff ein Elektronenpaar entreissen und in das Selenit-Ion übergehen. In dieser ausgeprägten Oxydationswirkung übertrifft es das Schwefeltrioxid bedeutend. So entwickelt Selentrioxid bei Zimmertemperatur aus Chlorwasserstoff freies Chlor.



(4)

Selentrioxid gehört demnach zu den reaktionsfähigsten Verbindungen der anorganischen Chemie.

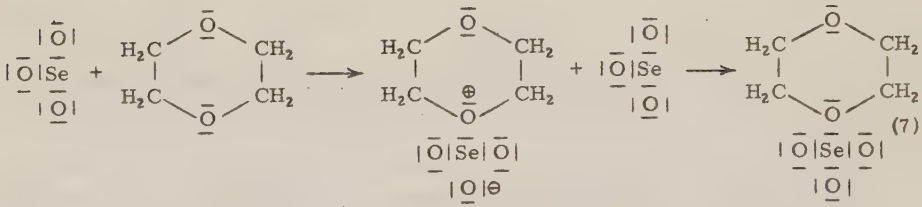
Schon lange bekannt und benützt ist die quantitative Bestimmung des sechswertigen Selens durch Reduktion mit Salzsäurelösung in der Siedehitze. Das dabei entwickelte Chlor kann jodometrisch bestimmt werden[6].

$$H_2SeO_4 + 2\,HCl \longrightarrow H_2SeO_3 + H_2O + Cl_2\uparrow \qquad (5)$$

Kommt Selentrioxid mit organischen Stoffen in Berührung, so erfolgt Explosion infolge der starken Oxydationswirkung unter Bildung von elementarem Selen und Selenwasserstoff. In der Diplomarbeit[7] wird beschrieben, dass es sich aber doch unter geeigneten Bedingungen, nämlich Anwendung von tiefen Temperaturen, in Diäthyläther und Dioxan lösen und zur Umsetzung bringen lässt. Verantwortlich für die Verhinderung von Redoxreaktionen ist die Adduktbildung mit Selen-

trioxid. Der Äther mit seinem freien Elektronenpaar am Sauerstoff wirkt als Elektronendonator und verhilft dadurch dem Selentrioxid zur Auffüllung der Achterschale und damit zu seiner Stabilisierung zu gelangen.

(6)



(7)

Die zwitterionischen Addukte konnten isoliert werden und waren einige Tage haltbar.

Wie aus unseren Untersuchungen hervorgeht, wirkt das Selentrioxid auch auf Ammoniak und seine Derivate oxydierend. Während Schwefeltrioxid mit Ammoniak Imidodisulfonsäure neben wenig Amidosulfonsäure bildet[5], reagiert Selentrioxid mit Ammoniak unter Feuererscheinung und Ausstossung von Selen- und Selenwasserstoffwolken. Bei -78° ist jedoch in ätherischer Lösung mit Diäthylamin und Selentrioxid die Diäthylamidoselensäure, sowie das Anlagerungsprodukt von Triäthylamin an Selentrioxid darzustellen[8], die sich aber als thermisch instabil erweisen. Die einzige unter Luftabschluss beständige N-Selentrioxid-Verbindung ist die N-Pyridinsulfonsäure[9].

Vom Schwefeltrioxid unterscheidet sich das Selentrioxid durch seinen höheren Schmelzpunkt 120°, niedrigeren Dampfdruck, kleinere Thermostabilität (Zersetzung schon bei etwa 180°) und in chemischer Hinsicht besonders durch sein grosses Oxydationsvermögen.

2. Darstellung von Selentrioxid

In der Diplomarbeit findet sich ein geschichtlicher Überblick zahlreicher Darstellungsversuche des Selentrioxids von 1873 bis in die jüngste Vergangenheit. Da Selentrioxid eine sehr aggressive Substanz und thermisch nicht allzu beständig ist, versagten alle üblichen Laboratoriums-Methoden. Ab 1930 bahnten sich

durch Anwendung von Hochfrequenz-Glimmentladung bei der Oxydation von Selen die ersten Erfolge an. Es konnte auf diesem Wege aber nur wenig Selentrioxid gewonnen werden, so dass dessen Menge lediglich für chemische Analysen ausreichte. 1952 gelang zum ersten Mal die Darstellung von Selentrioxid auf chemischem Wege durch H.A. LEHMANN und G. KRÜGER [10] sowie I.F. TOUL und K. DOSTAL [11]. In der Diplomarbeit wurden beide Verfahren

a) Umsetzung von Kaliumselenat mit flüssigem Schwefeltrioxid [10] und

b) Dehydratisierung von Selensäure mit Phosphorpentoxid [11]

ausgearbeitet. Die Anwendung einer anschliessenden fraktionierten Sublimation führte zu reinstem Selentrioxid [7].

3. Darstellung von Selentrioxid-Lösungen

Eigene Versuche zeigten, dass Selentrioxid trotz seiner äusserst grossen Reaktionsfähigkeit bei völligem Feuchtigkeitsausschluss und Anwendung tiefer Temperaturen gegenüber Äthern und Schwefeldioxid nicht als Oxydationsmittel wirkt. Durch Auffüllung der Elektronenlücke des Säureanhydrids durch eine Lewis-Base wird die Stabilisierung gewährleistet. Auf diesem Wege ist es zum ersten Mal gelangen, Lösungen von Selentrioxid in Diäthyläther und flüssigem Schwefeldioxid herzustellen, in denen dann das Anhydrid zur Umsetzung gebracht werden kann.

C. Chlorselensäure und Derivate

I. Chlorselensäure

1. Darstellung der Chlorselensäure

Schon 1923 findet sich in der Literatur eine angebliche Darstellung von Chlorselensäure. Die Autoren [12] hatten aber statt dem vermeintlichen Ausgangsprodukt Selentrioxid nur ein Gemisch von Selendioxid und Selenhalogeniden zur Verfügung [13], was also mit Chlorwasserstoff gar nicht zu der gewünschten Säure führen konnte.

Versuche in jüngster Zeit, die von K. DOSTAL und J. KREJCI [9] veröffentlicht wurden, scheiterten an dem grossen Oxydationsvermögen von Selentrioxid.

Auch eigene Experimente konnten anfänglich nicht zu der gewünschten Verbindung führen, da die Reaktionstemperatur oberhalb der Zersetzungstemperatur lag. Erst das Arbeiten bei tiefer Temperatur führte zur koordinativen Anlagerung von Chlorwasserstoff an Selentrioxid.

(8)

Da die Behandlung bei -30° bis -40° von festem Selentrioxid mit gasförmigem Chlorwasserstoff wegen der kompakten Konsistenz des Säureanhydrids, welche langsame Reaktion und lokale Überhitzung bewirkte, nicht zu befriedigenden Ergebnissen führte, diente als Reaktionsmedium flüssiger Chlorwasserstoff. Sorgsam getrockneter Chlorwasserstoff wurde bei -185° auf Selentrioxid kondensiert. Nach dem Auftauen zog man den siedenden Chlorwasserstoff (Kp. -84.9°) im halben Wasserstrahlvakuum ab. Da sich das Selentrioxid nur oberflächlich mit dem angreifenden Reaktionspartner verband, blieben unverändert aussehende Selentrioxid-Kristalle neben einem weissen, gelbstichigen Pulver zurück. Zur vollständigen Durchführung der Reaktion wurde nun die Behandlung mit flüssigem Chlorwasserstoff so oft wiederholt (ca. 4-5mal), bis kein Selentrioxid mehr zu sehen war. Die letzten Reste von Chlorwasserstoff entfernte man bei -30° und 12 mm Druck.

Als Rückstand verblieb die feste weisse Chlorselensäure, die sich bis zu -10° beständig erweist und bei -78° unbeschränkt haltbar ist. Bei der Zersetzungstemperatur -10° beginnt sie sich durch Gasentwicklung aufzublähen und plastisch zu werden. Chlor kann am Geruch wahrgenommen und durch darübergehaltenes Kaliumjodid-Stärke-Papier nachgewiesen werden.

Noch günstiger erwies sich als Reaktionsmedium wasserfreies, flüssiges Schwefeldioxid[7], das die Herstellungsdauer von Chlorselensäure wesentlich verkürzte. Nach Sättigung mit sorgfältig getrocknetem Chlorwasserstoff bei -40° wurde der Überschuss an Lewis-Base sowie das Lösungsmittel unterhalb -20° wieder abgezogen. Die quantitative Analyse, die durch acidimetrische Bestimmung der durch Hydrolyse entstehenden 3 Säureäquivalente durchgeführt wurde, bestätigte die Existenz der reinen Chlorselensäure.

2. Eigenschaften der Chlorselensäure

Die Verbindung ist sehr hygroskopisch und wird von Wasser sofort unter Zischen hydrolysiert; dabei entstehen Salzsäure und Selensäure im molaren Verhältnis, wie die Analyse zeigte.
Von der Chlorsulfonsäure (Schmp. -80°, Sdp. 152°) unterscheidet sie sich durch den wesentlich höheren Schmelzpunkt und durch geringere Thermostabilität (Zsp. -10°).
Im Molekül der Chlorselensäure tritt kein mesomerer Effekt auf, da sich wegen Zunahme der Schalengrösse beim Selen die p-Orbitale nicht mehr überlappen können.
Chemisch vermag sie sich sowohl als Säure wie als Anlagerungsprodukt zu verhalten, wie in der Arbeit noch zu beweisen sein wird.

(9)

3. Verhalten in ätherischer Lösung

Vermischt man Chlorselensäure und Diäthyläther bei -78° unter magnetischem Rühren, so bilden sich zwei Schichten, die schwere ölige Lösung von Äther im Chlorselensäure-Ätheraddukt und die wasserklare ätherische Chlorselensäure-Lösung. Bei längerem Stehen in der Kälte kristallisiert die Oxoniumverbindung aus, auf ihre Analyse wurde wegen schwieriger Handhabung und vorzeitiger Zersetzung verzichtet.

Anzuraten ist nur der Gebrauch frisch zubereiteter Chlorselensäure-Lösung. Äther verhält sich selbst bei -78° gegenüber Chlorselensäure nicht als indifferentes Lösungsmittel. Der Gehalt an Chlorselensäure nimmt bei längerem Stehen sowie beim Erwärmen ab. Die Konzentration an Chlorwasserstoff nimmt in der oberen Schicht in dem Masse zu, wie die Konzentration an Chlorselensäure abnimmt.

II. Chlorselensäureester

Von der Chlorselensäure sind wegen innermolekularer Redoxreaktionen keine Ester mit organischen Alkoholen zu erwarten. In unserem Arbeitskreis ist es vor kurzem gelungen, stabile Alkylsilyl- und Germanyl-Selensäureester[14 15] darzustellen. Nachdem H. SCHMIDBAUR[16] auch den Chlorsulfonsäurealkylsilylester hergestellt hatte, lag es nahe, die stabilisierende Wirkung der Alkylsilylgruppe auch bei Chlorselensäure-Derivaten zu verwerten.

Da bei normaler Temperatur Trimethylchlorsilan und Selentrioxid beim Zusammengeben äusserst heftig unter Feuererscheinung reagieren, führten wir folgende Umsetzungen bei tiefen Temperaturen durch.

1. Chlorselensäuresilylester

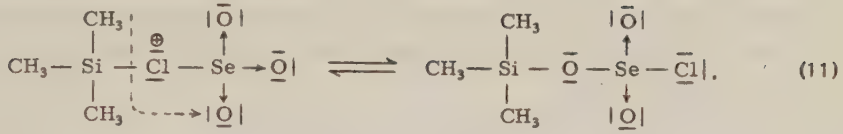
a) Darstellung von Chlorselensäuretrimethylsilylester

Es ist zu erwarten, dass Trimethylchlorsilan als Lewis-Base reagiert. Übertrifft es Diäthyläther an Basizität, so muss es dem Äther-Selentrioxid-Addukt das Selentrioxid entreissen und an sich binden. Zur Untersuchung dieser Frage wurde in die ätherische Lösung von Selentrioxid bei -40^0 Trimethylchlorsilan eindestilliert. Während der anschliessenden Ätherentfernung fiel ein festes weisses Produkt aus, das nur unter 5^0 einige Zeit beständig war, und bei Zimmertemperatur langsam in eine Flüssigkeit überging. Das hydrolysierte Produkt von beiden Verbindungen ergab bei der acidimetrischen Bestimmung gleiche Säurewerte. Unsere Erwartungen wurden also erfüllt. Als erstes tritt eine elektrophile Anlagerung von Selentrioxid an Trimethylchlorsilan ein. Hierbei entsteht eine weisse kristalline Substanz, die sich bei Zimmertemperatur verflüssigt. Durch energetische Begünstigung lagert sich also das Addukt in den Chlorselensäureester um.

Primärreaktion (Addition):

(10)

Sekundärreaktion (Umlagerung):



(11)

Im vorstehend formulierten Fall verlagert sich die positive Ladung des Brückenatoms (Halogen) auf das Siliciumatom und dieses tritt als Alkylsilyl-Kation aus, um sich sofort an ein Sauerstoffatom von Selentrioxid anzulagern. Damit wird die negative Ladung desselben neutralisiert und die stabile Struktur des Esters erreicht. Nach vollständigem Abzug des Äthers blieb eine klare ölige Flüssigkeit zurück, die sich bei -78° gut in den kristallinen Zustand überführen liess (Schmp. -6 bis -7°).

Verwendet man überschüssiges Trimethylchlorsilan als Lösungsmittel für Selentrioxid, so muss man natürlich wegen der grösseren Wärmetönung und damit eintretender Gefahr der Autoxydation das Trimethylchlorsilan bei -78° aufkondensieren. Lässt man anschliessend die Temperatur langsam steigen, so setzt bei -30° die exotherme Reaktion der Anlagerung ein. Gleichzeitig verschwindet das kristalline Selentrioxid. Der Überschuss des Trimethylchlorsilans lässt sich im Vakuum gut entfernen. Ist neben zurückbleibender Flüssigkeit noch feste Substanz vorhanden, unterbricht man das Vakuum und erwärmt auf Zimmertemperatur, bis sich alles verflüssigt hat. Das resultierende Produkt weist den gleichen Schmelzpunkt von -7° auf, wie das in ätherischer Lösung erzeugte. Es handelt sich also um einen von Nebenprodukten freien Trimethylsilylchlorselensäureester, was durch Analyse bestätigt wird.

Chlorselensäure und Trimethylchlorsilan

Es erschien aussichtsreich, auch mit Chlorselensäure eine selenonierende Wirkung bei Trimethylchlorsilan zu erzielen. Das Ergebnis bestätigte diese Prognose.

$$(CH_3)_3SiCl + HO_3SeCl \longrightarrow (CH_3)_3SiO_3SeCl + HCl\uparrow \qquad (12)$$

Trimethylchlorsilan auf Chlorselensäure bei tiefer Temperatur aufkondensiert, ergibt beim Erwärmen stetige Chlorwasserstoffentwicklung, die durch zeitweiliges Kühlen unterbrochen werden kann. Nach Abziehen des überschüssigen

Trimethylchlorsilans bleibt als alleiniges Produkt der Chlorselensäuretrimethylsilylester zurück. Ein Überschuss an Trimethylchlorsilan kann aus dem Reaktionsgemisch leicht entfernt werden, ein Überschuss an Chlorselensäure erschwert eine Aufarbeitung und verhindert die Gewinnung des gewünschten Silylesters in reiner Form.

b) Eigenschaften des Chlorselentrimethylsilylesters.

α) Physikalische Eigenschaften.

Das Endprodukt war in allen Fällen eine farblose ölige Flüssigkeit, die bei -78° weiss auskristallisierte und einen Schmelzpunkt von -6 bis -7° aufwies. An Thermostabilität übertrifft der Chlorselensäuretrimethylsilylester die Chlorselensäure beträchtlich. Der Ester überstand sogar eine kurzfristige Erwärmung auf 40°, so dass ein Infrarot-Spektrum aufgenommen werden konnte, welches eine Silicium-Sauerstoff-Schwingung und eine Selen-Chlor-Schwingung zeigte. Bei stärkerer Erhitzung tritt Zersetzung ein. Auch bei niedersten Drukken ist eine Destillation nie gelungen.

β) Chemische Eigenschaften.

Der Chlorselensäuretrimethylsilylester weist eine Fülle interessanter Eigenschaften auf und eröffnet eine reiche Zahl von Anwendungsmöglichkeiten.

In Wasser gegeben, liefert er durch Hydrolyse sofort Hexamethylsiloxan, Selensäure und Salzsäure.

$$2\ (CH_3)_3SiO_3SeCl + 3\ H_2O \longrightarrow 2\ HCl + 2\ H_2SeO_4 + (CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3 \qquad (13)$$

Da ein Äquivalent des Esters drei Säure-Äquivalente ergibt, kann er durch deren Titration und nachfolgender Selenbestimmung quantitativ erfasst werden.

Chlorselensäuretrimethylsilylester und Natriumsilanolat ergeben in glatter Reaktion Hexamethylsilylselenat, das vom entstandenen Natriumchlorid einfach abdestilliert werden kann (Sdp. 62°/1 mm, Schmp. 29°).

$$(CH_3)_3SiO_3SeCl + NaOSi(CH_3)_3 \longrightarrow NaCl + (CH_3)_3SiO_2SeO_2 \qquad (14)$$

Die Fixpunkte des auf andere Art dargestellten Hexamethylsilylselenats [16] stimmen mit den gefundenen überein.

Trimethylsilylchlorselensäureester kann aber auch Selentrioxid an eine stärkere Lewis-Base, wie Pyridin, abgeben.

$$(CH_3)_3SiO_3SeCl + NC_5H_5 \longrightarrow (CH_3)_3SiCl + C_5H_5NSeO_3 \qquad (15)$$

Bei Zugabe ätherischer Pyridin-Lösung zu äquimolarer Estermenge fällt weisser voluminöser Niederschlag aus. Dieser wird unter Feuchtigkeitsausschluss in der Umkehrfritte filtriert und mit Äther gewaschen und anschliessend im Vakuum getrocknet (Schmp. 147°). Das entstandene Selentrioxid-Addukt liefert den Beweis, dass der Chlorselensäuresilylester als gutes neutrales Selenonierungsmittel verwendet werden kann.

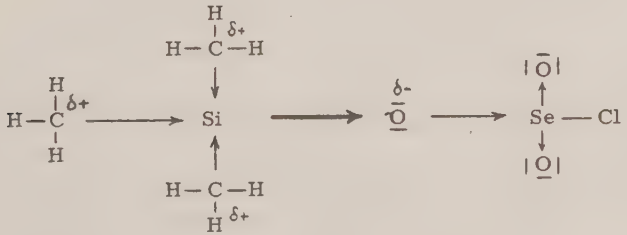
γ) Zur Stabilität

Trimethylsilylselensäurechlorid bleibt mehrere Stunden bei Zimmertemperatur unverändert. Erst allmählich tritt Autoxydation ein. Der Zerfall ist folgendermassen denkbar:

$$2\,(CH_3)_3SiO_3SeCl \longrightarrow (CH_3)_3SiOSi(CH_3)_3 + SeO_2 + SeO_3 + Cl_2\uparrow \qquad (16)$$

Durch weitere innermolekulare Oxydation tritt wahrscheinlich Silikonbildung ein. Weil in der Hitze eine Beschleunigung dieser Reaktion auftritt, ist der Ester nicht destillabel.

Während Chlorselensäure bei Zimmertemperatur nicht mehr fassbar ist, kann die grössere Stabilität des Chlorselensäuretrimethylsilylesters auf folgende Weise erklärt werden.



Durch den induktiven Effekt (-F-Effekt) der R_3Si-Gruppe wird der negative Charakter des Sauerstoffs erhöht. Unterstützt wird diese elektronenliefernde

Wirkung durch die Hyperkonjugation, den -E-Effekt der Methylgruppen. Auf diese Weise tritt eine stark induzierte (δ-)-Ladung am Sauerstoff auf, die auch noch auf das Selen negativierend wirkt, so dass die oxydierende Wirkung der Selentrioxid-Gruppe dem Chlorid gegenüber gemindert wird.

Die entsprechende Kohlenstoffverbindung, der tertiär-Butylester würde sich qualitativ ähnlich verhalten, wenn er darstellbar wäre. Dies ist aber nicht der Fall, da t-Butylchlorid und Selentrioxid primär Isobuten neben Chlorselensäure bilden, welche dann weiter unter Polymerisation, Isomerisierung und Oxydation zu unerwünschten Nebenprodukten reagieren.

2. Chlorselensäurestannylester

a) Selentrioxid und Trimethylchlorstannan.

Ausser Chlorselensäuregermanylester sind auch noch Chlorselensäurestannylester denkbar.
Die Darstellung des Trimethylstannylchlorselensäureesters gelang nur in geringen Spuren.

$$(CH_3)_3SnCl + SeO_3 \longrightarrow (CH_3)_3Sn\,O\,SeCl \quad \begin{matrix} & O & \\ & & \\ & O & \end{matrix} \qquad (17)$$

Das Hauptprodukt der Umsetzung von äquimolaren Mengen Selentrioxid und Trimethylstannylchlorid blieb bei der koordinativen Anlagerung der Lewis-Säure ein freies Elektronenpaar des Chlorids stehen.

$$(CH_3)_3SnCl + \begin{matrix} & O & \\ Se & & O \\ & O & \end{matrix} \longrightarrow (CH_3)_3\overset{\delta+}{Sn}\left[\begin{matrix} & O & \\ ClSeO & & \\ & O & \end{matrix}\right]^{\delta-} \qquad (18)$$

Die Verbindung erwies sich als ätherunlöslich und wasserlöslich und hatte einen Zersetzungspunkt von 185°.

Während bei der Hydrolyse von Trimethylsilylselenylchlorid Hexamethylsiloxan neben Selensäure und Salzsäure entstehen, wird hier die acidimetrische Bestimmung der starken Säuren durch die Bildung der Base Trimethylstannylhydroxid verhindert. Neben der Elementaranalyse wurden noch quantitative Zinn- und Selenanalysen durchgeführt. Bei Bestimmung des Chlors traten erhebliche

Schwierigkeiten auf. Selenat- und Chlorid-Ionen bilden unlösliche Silbersalze, wobei aber die Silberselenate eine erhebliche Löslichkeit aufweisen, so dass die Doppelbestimmung ungenaue Werte liefert. Auch eine quantitative Bestimmung der Chromatlösung nach Einleiten des Chromylchlorids in Natronlauge versagte. Wahrscheinlich ist daran eine analoge Komplexbildung mit einwertigen Selenatogruppen, wie sie J. MEYER und L. SPEICH[17] beschrieben, schuld. So konnte das Chlor nur qualitativ nachgewiesen werden.

Die sonstigen erhaltenen Anhaltspunkte sprechen für unser schon oben postuliertes Anlagerungsprodukt $(CH_3)_3Sn[ClSeO_3]$. Im reinen Trimethylzinnchlorid (Schmp. 36^0) ist Zinn bereits soweit positiv und Chlor negativ polarisiert, dass im Infrarot-Spektrogramm keine Zinn-Chlor-Schwingung mehr aufgezeichnet wird. Das erhärtet unsere Annahme, dass das Selentrioxid durch seine elektronenanziehende Wirkung am Chlor das Zinn zunehmend positiv polarisiert, so dass wir das erhaltene Produkt als Stannylsalz der Chlorselensäure bezeichnen können. Dafür sprechen auch die Ätherunlöslichkeit, die Unfähigkeit zur Thiolyse und das Fehlen einer Zinn-Sauerstoff-Schwingung im Spektrum. Auch die Veröffentlichung[18] zur Darstellung des Zinnsalzes der Chlorsulfonsäure aus Zinntetrachlorid und Schwefeltrioxid bestärkte diese Theorie.

b) Selentrioxid und Triphenylchlorstannan.

Im Triphenylzinnchlorid liegt infolge des induktiven und mesomeren Effektes der Phenylgruppen beim Zinn keine positive Polarisierung mehr vor. Deshalb gelingt nicht nur Anlagerung von Selentrioxid, sondern auch die Umlagerung zum Triphenylzinnchlorselensäureester.

$$(C_6H_5)_3SnCl + \begin{matrix} O \\ Se\ O \\ O \end{matrix} \longrightarrow (C_6H_5)_3Sn\ O\ \begin{matrix} O \\ Se\ Cl \\ O \end{matrix} \qquad (19)$$

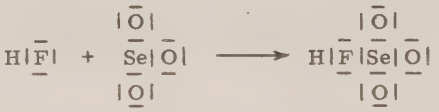
Bei -20^0 wurde zu ätherischer Selentrioxid-Lösung die berechnete erforderliche Menge an Triphenylzinnchlorid in Äther gelöst gegeben. Nach Abfiltration eines ausgefallenen Niederschlages (A) wurde im Filtrat der Äther abgezogen. Zurück blieb ein Öl (B), aus dem sich an der Wand lange weisse Nadeln auskristallisieren liessen, die einen Schmelzpunkt von -1^0 aufwiesen. Bei Zimmertemperatur war diese Substanz nicht beständig. Sie polymerisierte sich langsam zu einem ätherunlöslichen festen weissen Produkt (A'), das dem anfänglich ausgeschiedenen (A) gleich war.

Der ätherlösliche Rückstand B der Reaktionsflüssigkeit erwies sich durch die Fähigkeit zur Thiolyse und durch die Analysen von Zinn und Selen als der Triphenylstannylchlorselensäureester. Die erst später festgestellte Verunreinigung mit Chlorbenzol störte weder Analysen noch die Thiolyse. Durch Hydrolyse fällt weisses Triphenylstannylhydroxid aus.

Bei der Aufarbeitung des Niederschlages A und dem Zersetzungsprodukt des Esters A' entsprachen die erhaltenen Werte für Kohlenstoff, Wasserstoff, Zinn und Selen der Summenformel $(C_6H_5)_2SnSeO_3$. Bedauerlicherweise konnte keine Molekulargewichtsbestimmung durchgeführt werden, weil kein geeignetes Lösungsmittel mit genügend grosser kryoskopischer Konstante gefunden werden konnte. Das fehlende Chlorbenzol konnte aus dem Zersetzungsprodukt durch Destillation nachgewiesen werden. Die thermische Zersetzung verläuft also sehr wahrscheinlich unter intermolekularer Abspaltung von Chlorbenzol zur Bildung von polymerem Diphenylzinnselenit $\left[(C_6H_5)_2SnSeO_3\right]_x$.

D. Fluorselensäure

Fluorwasserstoff kann ebenso wie Chlorwasserstoff mit einem freien Elektronenpaar als Elektronendonator für Selentrioxid dienen und dessen Elektronensextett zu einem Oktett ergänzen.



(20)

Da Fluor das positivste Potential (+2.85) aller Oxydationsmittel überhaupt besitzt, ist eine gegen Autoxydation unempfindliche Fluorselensäure zu erwarten, die die Chlorselensäure an Beständigkeit übertrifft.

Es muss also möglich sein, geeignete Bedingungen zu finden, die gesuchte Säure darzustellen.

1. Selentrioxid und Kaliumhydrogenfluorid

Zuerst wurde versucht, Fluorselensäure analog zur Fluorsulfonsäure[33] darzustellen. Zu diesem Zweck löste man Selentrioxid in reiner Selensäure, welche sich in einer Platinschale befand und gab unter Kühlung getrocknetes Kaliumbifluorid zu.

$$2\ KHF_2 + 4\ SeO_3 + H_2SeO_4 \longrightarrow 4\ HFSeO_3 + K_2SeO_4 \qquad (21)$$

Nach dem Umrühren wies die Masse eine zähflüssige Konsistenz auf. Bei gelinder Erwärmung verflüchtigte sich der unverbrauchte Fluorwasserstoff. Anschliessend wurde die Abtrennung der Fluorselensäure durch Destillation im Ölpumpenvakuum versucht. In der auf -185° gekühlten Vorlage kondensierten sich aber nur wenige mg der erwarteten Säure, die bei -78° in kristallinen weissen Zustand überzuführen war und einen Schmp. von 2-3° zeigte. Da dieses Verfahren nur eine äusserst geringe Ausbeute erbrachte, war es zweckmässig, nach besseren Darstellungsmöglichkeiten zu suchen.

Werden an der Luft kleine Substanzmengen von Selentrioxid und Kaliumhydrogenfluorid vermischt, so tritt heftige Wärme- und Rauchentwicklung ein. Die Energieabgabe spricht für eine abgelaufene exotherme Reaktion, die folgendermassen zu denken ist.

$$2\ SeO_3 + KFHF \longrightarrow KFSeO_3 + HFSeO_3 \qquad (22)$$

Will man also Selentrioxid und Kaliumhydrogenfluorid zur maximal günstigen Umsetzung bringen, ist es anzuraten, die Reaktion zu kühlen und die Luftfeuchtigkeit auszuschalten.

Bei der Durchführung dieser heterogenen Reaktion sorgte ein Magnetrührer, unterstützt von grossen Glasperlen, für gute Durchmischung. Durch Kühlen mit Eiswasser wurde die entstehende Wärme abgeführt. Die Reaktion verlief richtig, wenn allmähliche Verflüssigung eintrat. Blieb die feste Phase unverändert, konnte durch Erwärmung auf Zimmertemperatur die Reaktion erneut in Gang gebracht werden. Zur Trennung von Kaliumfluorselenat und Fluorselensäure erwärmte man die Substanz in einer Destillationsapparatur im Ölpumpenvakuum langsam auf 180°. In die auf -185° gekühlte Vorlage ging aber nur Fluorwasserstoff neben ganz wenig Fluorselensäure über.

Um die Trennung durch Destillation zu umgehen, führte ich die folgende Umsetzung in wasserfreiem flüssigem Schwefeldioxid durch. Eine Lösung von Selentrioxid wurde mit Kaliumhydrogenfluorid im molaren Verhältnis 2:1 versetzt. Der entstehende Niederschlag konnte in der Umkehrfritte unter Druckausgleich abfiltriert und mit weiterem Schwefeldioxid gewaschen werden. In der Fritte blieben weisse, wasserunlösliche Kristalle zurück, die sich beim Erhitzen ab 200° zersetzten. Die Verbindung liess sich als Kaliumfluorselenat identifizieren. Dieses zeichnet sich durch Isosterie mit dem Perchlorat aus. Dementsprechend ähneln sich die Lösungseigenschaften; beide sind in Wasser schwer löslich.

Der Rückstand des Filtrats war eine klare, farblose Flüssigkeit. Die Analysenergebnisse bestätigten die Entstehung der Fluorselensäure.

2. Selentrioxid und Fluorwasserstoff

Um eine noch einfachere Herstellungsmethode für Fluorselensäure zu finden, wurde die direkte Umsetzung von Selentrioxid mit Fluorwasserstoff versucht. Da letzteres Glas unter Bildung von Siliciumtetrafluorid angreift, brachte man die Ausgangssubstanzen im Platintiegel zur Reaktion. Fluorwasserstoff konnte durch thermische Zersetzung von Kaliumhydrogenfluorid im Kupfergefäss bei 500° gewonnen werden. Die Verbindung wurde durch einen PVC-Schlauch hergestellt. Analog der Chlorselensäuredarstellung kondensierte man nun den Fluorwasserstoff unter Feuchtigkeitsausschluss auf das Selentrioxid. Da sich bei tiefer Temperatur das Säureanhydrid nur unmerklich löste, wurde langsam erwärmt. Bei -30° setzte die stark exotherme Reaktion ein.

$$SeO_3 + HF \longrightarrow HFSeO_3 \qquad (23)$$

Der grösste Teil des überschüssigen Fluorwasserstoffs verflüchtigte sich bei der Temperaturerhöhung auf 30-40°. Zurück blieb eine mit Fluorwasserstoff verunreinigte Fluorselensäure. Es fand also eine 100proz. Umsetzung des eingesetzten Selentrioxids zu der gewünschten Säure statt. Nach Umschütten in einen Glaskolben wurde der Fluorwasserstoff noch weitgehend abgezogen. Reine Fluorselensäure greift wie Fluorsulfonsäure Glas nicht an. Sie wird wie diese von Wasser hydrolysiert, ist aber nicht zur Thiolyse befähigt.

Schliesslich sei auf eine vor kurzem veröffentlichte Arbeit von H. BARTELS und E. CLASS[19] verwiesen, denen zur gleichen Zeit die Umsetzung von Selentrioxid mit Fluorwasserstoff gelungen ist.

E. Thioselensäuren und Derivate

I. Schwefelabbau mit Selenit-Ion

Es ist schon sehr lange bekannt, dass sich elementarer Schwefel beim Kochen mit einer wässrigen Natriumsulfitlösung unter Bildung von Natriumthiosulfat auflöst[20].

$$SO_3^{--} + S \longrightarrow S_2O_3^{--} \qquad (24)$$

Will man das gleiche Verfahren auf die Darstellung von Natriumselenit anwenden, indem man Schwefel in einer Natriumselenit-Lösung kocht, so wird es wegen der grossen Oxydationskraft des Selenits nicht zum Ziele führen. Es wird vielmehr angewandt, um kolloidale Selenlösungen zu erzeugen[21].

Im Jahre 1957 haben nun M. SCHMIDT und G. TALSKY[22] zur Deutung der Abbaureaktionen des elementaren Schwefels mit basischen Substanzen eine Hypothese entwickelt, die es ermöglicht, sehr verschiedenartige Reaktionen des Schwefels unter einem gemeinsamen Gesichtspunkt zu betrachten und zu verstehen. Nach dieser Deutung handelt es sich bei der Thiosulfatherstellung um eine Aufspaltung von -S-S-Bindungen durch Natriumsulfit, wobei an die entstehenden freien Enden die Bestandteile der spaltenden Verbindung angelagert werden. Durch ein nucleophiles Reagens wird der erforderliche Energiebetrag zur Spaltung der Bindung zwischen zwei Schwefelatomen weit unterschritten[23]. Es müsste nun möglich sein, auch mit dem Selenit-Ion eine Aufspaltung des Schwefels zu erreichen.

Um den Ablauf der Reaktion zwischen Schwefel und Natriumselenit zu klären, wurden beide Stoffe im äquimolaren Verhältnis in wasserfreiem Dimethylformamid langsam erhitzt. Bei jeweils 10^0 Temperatursteigerung wurden kleine Proben entnommen und mit Silbernitrat geprüft. Es gelang nur, geringen Selenit-Niederschlag festzustellen, aber keine Verfärbung, die auf eine Thioverbindung schliessen liess. Bei 105^0 trat im Reaktionsgemisch eine kräftige blaugrüne

Farbe auf, die weder mit Schwefel allein im Dimethylformamid, noch mit Selen in Dimethylformamid erreicht wurde, und die nach einiger Zeit wieder verschwand. Die Lösung war jetzt braun von ausfallendem Selen. In einer herausgenommenen Probe liess sich kein elementarer Schwefel mehr nachweisen, dagegen zeigt die Lösung mit Silbernitrat thiosulfatartigen Niederschlag.

Nach Abziehen des Lösungsmittels blieb eine wasserunlösliche schwarze Substanz zurück, die sich als Selen erwies und ein weisses wasserlösliches Salz, das Selenit,. Thiosulfat und Sulfansulfonsäuren enthielt, die durch fraktionierte Kristallisation getrennt wurden.

Schwefel hatte also Selenit zum Selen reduziert, wobei es zum Sulfit oxydiert wurde. Dieses reagierte mit Schwefel in der bekannten Form weiter. Man könnte auch den Vorgang so interpretieren, dass der Achtring des Schwefels durch Selenit-Ion aufgesprengt wird und eine Kette mit acht Schwefelatomen entsteht, an deren beiden Enden je eine -SNa und eine "SeO_3Na-Gruppe steht, nach:

$$S_8 + Na_2SeO_3 \longrightarrow NaS\text{-}(S)_7\text{-}SeO_3Na \qquad (25)$$

Dieses Salz der Octasulfanmonoselensäure zerfällt sofort unter Ausbildung von Selen und Heptasulfanmonosulfonsäure. Sodann können deren einzelne Schwefelatome durch nucleophile Anlagerung von Sulfit weiter verseift oder von Selenit oxydiert werden. Bei genügender Schwefelmenge setzt sich dies fort, bis als Endprodukte nur noch Thiosulfat und elementares Selen vorhanden sind.

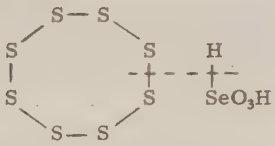
Um Redoxreaktionen zu verhindern, führte man die nächsten Versuche bei Zimmertemperatur durch. Ausserdem war es notwendig, bei der Anwendung von Selenit-Ion im wässrigen Medium auftretende nucleophile Hydroxid-Ionen mit Sicherheit auszuschliessen und führte daher die Umsetzung mit seleniger Säure durch. Voraussetzung für die Reaktion ist das Vorliegen des Schwefels in feinster Verteilung. Dies lässt sich durch Lösen in Dimethylformamid und anschliessende Zugabe von Methanol bis zur Homogenisierung der wässrigen und organischen Phase erreichen.

Aus Versuchen mit Silbernitrat geht klar hervor, dass wässrige selenige Säure tatsächlich Schwefel unter Bildung von SH-Verbindungen angreift, indem man Niederschläge der allgemeinen Formel AgS_xSeO_3Ag isolieren konnte. Da auch das Filtrat nach einiger Zeit seine Farbe ändert und aus der ursprünglich klaren Lösung immer wieder dunklere Niederschläge ausfallen, muss angenommen

werden, dass die Löslichkeit des Niederschlages in dem Reaktionsmedium (homogene organisch-wässrige Phase) verhältnismässig gross ist. Dies ist nicht schwer zu verstehen. Je länger die Schwefelkette im Molekül ist, umso leichter wird dieser Niederschlag löslich sein, da der Anteil anorganischer Phase im Reaktionsmedium ziemlich hoch ist. Andererseits werden wahrscheinlich die kleinen Moleküle mit kurzer Schwefelkette wegen ihrer geringen Löslichkeit zuerst ausfallen.

Die Bildung des Niederschlags mit Silbernitrat erfolgt nicht sofort beim Zusammengeben der Komponenten. Es dauert einige Zeit bis in der ockerfarbenen Lösung die Abscheidung des braunen Niederschlages eintritt. Währenddessen ist infolge seiner feinen Verteilung dieser Niederschlag noch der Einwirkung überschüssiger seleniger Säure ausgesetzt, die die längeren Ketten zu Gunsten der kürzeren abbaut.

Es ergibt sich folgendes Bild: Der gelöste Schwefel wird von seleniger Säure zunächst unter Bildung von Octasulfanmonoselensäure unter Ringöffnung angegriffen:



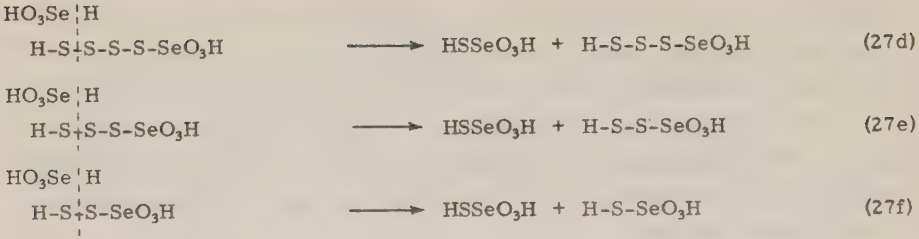
$$\longrightarrow \quad H\text{-}S\text{-}S\text{-}S\text{-}S\text{-}S\text{-}S\text{-}S\text{-}S\text{-}SeO_3H \qquad (26)$$

Diese Säure bildet mit Silber-Ionen ein im Reaktionsgemisch verhältnismässig gutlösliches Silbersalz, das von seleniger Säure weiter abgebaut wird zu Sulfanmonoselensäuren mit niedrigerem Schwefelgehalt. Auf Grund der Übersichtlichkeit werden die Reaktionen mit den freien Säuren formuliert, die in Wirklichkeit bei Anwesenheit von Silber-Ionen aber als Silbersalze vorliegen.

$$\begin{array}{l} HO_3Se \\ \quad H\text{-}S \end{array}\!\!\begin{array}{l} | \\ | \end{array}\!\!S\text{-}S\text{-}S\text{-}S\text{-}S\text{-}S\text{-}S\text{-}SeO_3H \longrightarrow HSSeO_3 + H\text{-}S\text{-}S\text{-}S\text{-}S\text{-}S\text{-}S\text{-}SeO_3H \qquad (27a)$$

$$\begin{array}{l} HO_3Se \\ \quad H\text{-}S \end{array}\!\!\begin{array}{l} | \\ | \end{array}\!\!S\text{-}S\text{-}S\text{-}S\text{-}S\text{-}S\text{-}SeO_3H \longrightarrow HSSeO_3H + H\text{-}S\text{-}S\text{-}S\text{-}S\text{-}S\text{-}S\text{-}SeO_3H \qquad (27b)$$

$$\begin{array}{l} HO_3Se \\ \quad H\text{-}S \end{array}\!\!\begin{array}{l} | \\ | \end{array}\!\!S\text{-}S\text{-}S\text{-}S\text{-}S\text{-}SeO_3H \longrightarrow HSSeO_3H + H\text{-}S\text{-}S\text{-}S\text{-}S\text{-}S\text{-}SeO_3H \qquad (27c)$$



Die Thioselensäure müsste sich nach dem Massenwirkungsgesetz im Reaktionsmedium anhäufen. Sie ist aber sehr unbeständig und zerfällt in die Ausgangsprodukte Schwefel und Selendioxid, die dann erneut miteinander in Reaktion treten können.

Auch das Silbersalz ist erwartungsgemäss nicht beständig. Die Zerfallsprodukte Silberselenat und Silbersulfid sind aber gut fassbar und lassen Rückschlüsse auf die ursprünglichen Säuren zu.

Je kürzer die Schwefelkette im Molekül, desto schwerer löslich ist das entsprechende Silbersalz im Reaktionsmedium, d.h. desto eher fällt es aus dem Reaktionsgemisch aus. Bei Zugabe von Wasser können auch die Verbindungen mit längerer Schwefelkette zum Ausfallen gebracht werden, müssen aber dann mit Äther sorgfältig gewaschen werden, um mitausfallenden Schwefel zu entfernen.

Obwohl letztlich nur Zersetzungsprodukte gewonnen werden konnten, gestatten diese doch, eine Aussage über den gelungenen Schwefelabbau mit Selenit-Ionen zu machen. Es sind auf diesem Wege zum ersten Mal Sulfanselensäuren dargestellt und in Form ihrer relativ unbeständigen Silbersalze isoliert worden.

II. Umsetzung von Selentrioxid mit Schwefelwasserstoff und seinen Alkyl- und Arylderivaten

1. Selentrioxid und Schwefelwasserstoff

M. SCHMIDT [24] ist 1957 die Darstellung der wasserfreien Thioschwefelsäure bei -78° aus Schwefelwasserstoff und Schwefeltrioxid in ätherischer Lösung gelungen. Es lag nahe, Versuche zur analogen Synthese von Thioselensäure aus Schwefelwasserstoff und Selentrioxid durchzuführen. Selbstverständlich muss

zur Vermeidung von Redoxreaktionen unter strengstem Feuchtigkeitsausschluss gearbeitet werden. Schwefelwasserstoff vermag Selensäure unter Bildung von Schwefel zu Selen zu reduzieren[25].

Auf die ätherische Lösung von Selentrioxid wurde Schwefelwasserstoff im äquimolaren Verhältnis 1:1 bei -195° aufkondensiert. Anschliessend erwärmte man auf -78°. Aber statt der koordinativen Anlagerung des Schwefelwasserstoffs an das Anhydrid erfolgte seine Oxydation zu Schwefel. Daneben fiel elementares Selen aus.

$$SeO_3 + H_2S \longrightarrow SeO_2 + S + H_2O \qquad (28)$$

$$SeO_2 + 2\,H_2S \longrightarrow Se + 2\,S + 2\,H_2O \qquad (29)$$

Da die ätherische Lösung noch Spuren Schwefelwasserstoff enthielt, wurde diese mit dem Äther bei -78° abgezogen. Der Rückstand wurde wieder mit Äther aufgenommen. Eine abdekantierte Probe unterwarf man der Einwirkung methanolischer Silbernitrat-Lösung. Der Thioselenat-Nachweis verlief negativ. Es schied sich lediglich weisses Silberselenit und Silberselenat aus.

Abschliessend kann gesagt werden, dass es wegen der grossen Oxydationsfähigkeit des Selentrioxids nicht möglich ist, auf diese Weise Thioselensäure darzustellen.

2. Selentrioxid und Butylmerkaptan

Es war zu erwarten, dass man bei Umsetzungen mit Alkylderivaten des Schwefelwasserstoffs, den Merkaptanen, unter geeigneten Bedingungen zu der thermostabileren S-Alkylthioselensäure kommen müsste:

(30)

Diese Annahme liess sich bestätigen. Fügt man zu einer ätherischen Selentrioxid-Lösung bei -78° eine genau dosierte ätherische Butylmerkaptan-Lösung, so bleibt die Lösung klar. Es findet also keine Redoxreaktion statt. Mit methanolischer Silbernitrat-Lösung fällt ein orangegelber Niederschlag aus, der langsam immer dunklere Brauntöne annimmt. Merkaptan gibt mit Silbernitrat-

Lösung einen zitronengelben Niederschlag, der sich auch beim Erhitzen nicht verfärbt. Jod-Lösung wird im Gegensatz zu Thiosulfatderivaten nicht entfärbt.

Zieht man den Äther bei -40° im Vakuum ab, so hinterbleibt eine ölige Substanz, welche durch quantitative Analyse als Monoätherat der wasserfreien S-Butylthioselensäure identifiziert werden konnte. Beim Erwärmen auf Zimmertemperatur zersetzt sie sich unter Ausscheidung von rotem Selen. Ätherische Butylthioselenat-Lösung verhält sich gegenüber halbkonzentrierter Salzsäure beständig, (konzentrierte Salzsäure reduziert jede Selen(VI)-Verbindung) während bei Thiosulfat schon verdünnte Säurezugabe zur Ausscheidung von Schwefel führt. Das Natriumsalz erhält man durch Zugeben von Natriummethylat zur ätherischen Lösung. Es erweist sich aber bei Zimmertemperatur nicht mehr thermisch stabil, sondern färbt sich infolge Selenausscheidung rot.

3. Selentrioxid und Thiophenol

Ähnliche Ergebnisse wurden mit Selentrioxid und Thiophenol in ätherischer Lösung erzielt.

$$C_6H_5SH + SeO_3 \longrightarrow C_6H_5SSeO_3H \qquad (31)$$

Die Stabilität der entstehenden Arylthioselensäure entspricht dem Alkyl-Analogon. In verdünnter ätherischer Lösung ist sie Tage haltbar. Die reine Phenylthioselensäure, sowie deren Natriumsalz erweisen sich bei Zimmertemperatur nicht beständig.

4. Selentrioxid und Benzylmerkaptan

Ebenso konnte durch Einwirkung von Benzylmerkaptan auf in Äther gelöstes Selentrioxid unter Luft- und Feuchtigkeits-Ausschluss bei -78° leicht die freie Benzylthioselensäure in Form ihres Ätherates dargestellt werden.

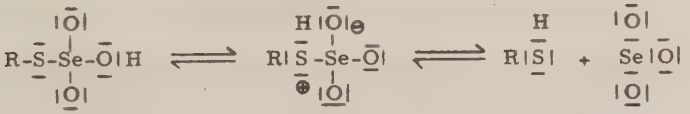
$$C_6H_5CH_2SH + SeO_3 \longrightarrow C_6H_5CH_2SSeO_3H \qquad (32)$$

Während sich die Benzylthioselensäure bei Zimmertemperatur langsam unter Selenausscheidung zersetzt, ist ihr Natriumsalz unbeschränkt haltbar. Auf diese Weise wurde also zum ersten Mal eine beständige Thioselenatverbindung gewonnen.

Die Reaktionsgeschwindigkeit des Zerfalls der Benzylthioselensäure war so gering, dass im wässrigen Auszug ein Zwischenprodukt isoliert werden konnte, welches den Zerfall wesentlich beleuchtet.

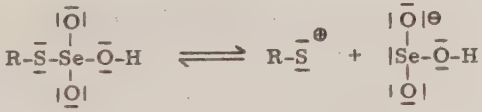
Es handelt sich um Selen(II)-sulfinat, dessen erste Vertreter O. VOSS[26] aus Arylsulfinaten und Selenchloriden darstellte. Wir können uns den Zerfallsmechanismus folgendermassen vorstellen:

Bei höherer Temperatur wird die Arylalkylthioselensäure in Umkehrung ihrer Bildung in Merkaptan und Selentrioxid gespalten.



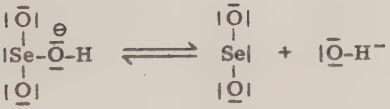
(33)

Andererseits kann bei Temperaturerhöhung auch die oxydierende Wirkung des Selentrioxids auftreten, die sich darin äussert, dass das Selen des Selentrioxids sich nicht nur an dieses freie Elektronenpaar des Merkaptanschwefels anlagert und die Elektronen mit diesem teilt, sondern sie ganz für sich beansprucht und damit in das Selenit-Ion übergeht.



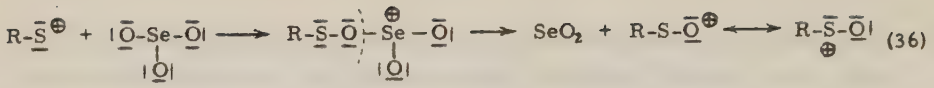
(34)

Durch Abspaltung von OH^- entsteht das Selendioxid.

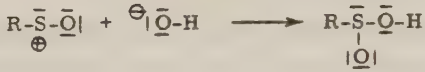


(35)

Das Sulfeniumion $R-\underline{\underline{S}}^{\oplus}$ kann nun in Konkurrenzreaktion mit nukleophilen Partnern treten. Da Selentrioxid auch als Lewis-Base fungieren kann, wäre es denkbar, dass sich ein Selentrioxid-Molekel an das Sulfeniumion anlagert, worauf Stabilisierung unter Abspaltung von Selendioxid erfolgt und dann Vereinigung mit einem Hydroxylion zur Sulfinsäure stattfindet.



(36)



(37)

Schliesslich kann sich die Sulfinsäure mit Selendioxid zum Selen(II)-sulfinat umsetzen.

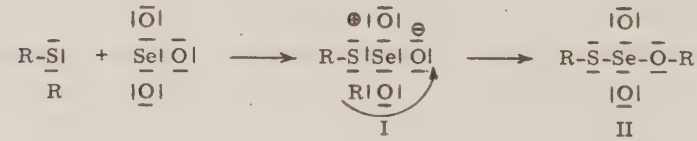
(38)

Das isolierte Aralkyl-selen(II)-sulfinat stellt eine weisse kristalline Verbindung dar, die sich in der Hitze schnell (85-90°), in der Kälte im Verlauf von einigen Stunden infolge Selenausscheidung rot färbt. Die quantitative Selen- und Schwefelbestimmung nach dem WURTZSCHMITT-Aufschluss spricht für die Bildung eines Monoselendibenzylsulfinates. Unterwirft man es der Einwirkung von einem Zink-Salzsäure-Gemisch, so kann der Geruch nach Merkaptan festgestellt werden. Mit Silbernitrat tritt nur ganz geringe schwache Trübung auf.

5. Selentrioxid und Diäthylsulfid

Nach den bisherigen Ergebnissen schien es reizvoll, das Verhalten von Selentrioxid gegenüber Diäthylsulfid zu prüfen.

Dank der beiden freien Elektronenpaare des Schwefels sind die Dialkylsulfide ebenfalls LEWIS-Basen und daher in der Lage, mit einer Reihe von Substanzen Anlagerungsprodukte zu bilden[27]. Nach den bisherigen Erfahrungen mit Merkaptanen war zumindest eine Adduktbildung (I), eventuell auch eine Umlagerung zum Dialkylselensäureester (II) zu erwarten.



(39)

Genaue Untersuchungen des Problems zeigten jedoch, dass das entstehende Produkt bei Zimmertemperatur nicht beständig war, so dass die zweite Frage offen bleiben muss.

Die Versuche mit ätherischen Lösungen von Selentrioxid und Diäthylsulfid bei -30° brachten folgende Ergebnisse. Das Primäraddukt war wie erwartet das Anlagerungsprodukt des Selentrioxids an den Thioäther. Bei Zugabe von Pyridin kann die koordinative Bindung von Diäthylsulfid-Selentrioxid gelöst werden und es erfolgt Anlagerung des Anhydrids an die stärkere Base Pyridin.

III. Einwirkung von Chlorselensäure auf Schwefelwasserstoff und dessen Alkyl- und Arylderivate

1. Chlorselensäure und Schwefelwasserstoff

Da es wegen eingetretener Redoxreaktionen nie gelungen ist, aus Selentrioxid und Schwefelwasserstoff Thioselensäure zu synthetisieren, wurde nun versucht, dies über den Umweg eines reaktionsfähigen Zwischenproduktes zu erreichen. Chlorselensäure hat einen geringeren Energieinhalt wie das Ausgangsprodukt Selentrioxid, da die Reaktion zwischen Selentrioxid und Chlorwasserstoff unter positiver Wärmetönung vor sich geht. Nach dem HESSschen Satz werden also Chlorselensäure und Schwefelwasserstoff unter gemässigter Energieabgabe miteinander reagieren.

Noch eine andere Überlegung als die der Synthese über ein reaktionsfähiges Zwischenprodukt führte zur Darstellung der Thioselensäure aus Chlorselensäure; es war dies die vergleichende Betrachtung der Hydrolyse und Thiolyse der Chlorselensäure. Nach den Arbeiten von M. SCHMIDT[28] über Schwefeltrioxid kann man nämlich analog Schwefeltrioxid Selentrioxid sowohl als das Anhydrid der Selensäure, als auch das "Anhydrosulfid" der Thioselensäure auffassen. Ebenso ist dann die Chlorselensäure einerseits das Säurechlorid der Selensäure, andererseits auch das der Thioselensäure, je nach dem, ob man Wasser oder Schwefelwasserstoff darauf einwirken lässt.

Chlorselensäure wird durch Wasser schon bei -20° unter beträchtlicher Wärmeentwicklung hydrolisiert nach

$$HOSeO_2Cl + HOH \longrightarrow HOSeO_2OH + HCl \qquad (40)$$

Man konnte nun vermuten, dass sich Chlorselensäure bei der Thiolyse ähnlich wie bei der Hydrolyse verhält, so dass Thioselensäure und Chlorwasserstoff entstehen:

$$HOSeO_2Cl + HSH \longrightarrow HOSeO_2SH + HCl \qquad (41)$$

Entsprechend unseren bisherigen Versuchsergebnissen ist aber diese Säure in freiem Zustand, wenn überhaupt, nur bei tiefer Temperatur beständig. Um zu der gesuchten Verbindung zu kommen, musste deshalb die Reaktionstemperatur unter den Zersetzungspunkt gesenkt werden.

Es wurden zahlreiche Versuche durchgeführt, bis die Darstellung der reinen Thioselensäure verifiziert werden konnte.

Die möglichen Reaktionsabläufe sind wegen des grossen Oxydationsvermögens des sechswertigen Selens weitaus komplizierter wie bei der Darstellung der Thioschwefelsäure.

Spuren von Feuchtigkeit sind unbedingt auszuschliessen, da entstehende Selensäure noch leichter reduziert werden kann.

Auch gelingt es beispielsweise nicht, reine Chlorselensäure mit flüssigem Schwefelwasserstoff zur Thioselensäure umzusetzen. Es scheidet sich sofort gelbes Selen aus.

Wird in ätherischem Medium gearbeitet, so führt die Anwendung verdünnter Chlorselensäure-Lösung zum gewünschten Erfolg.

Die thermische Stabilität bleibt weit hinter der der Thioschwefelsäure zurück. Selbst bei -78^0 ist die reine Thioselensäure nur kurze Zeit beständig und auch die verdünnte ätherische Lösung ist bei Zimmertemperatur wegen zunehmender Selenbildung nur noch zu qualitativem Nachweis mit Silbernitrat zu gebrauchen.

Es ist unmöglich, eventuell auftretende Diselensäure des Monosulfans zu identifizieren. Letztere Bildung kann aber durch Überlegung ausgeschlossen werden. Nach den bisherigen Ergebnissen ist wegen der grossen Elektronenanziehungskraft des sechswertigen Selens eine wirklich entstandene Monosulfondiselensäure noch instabiler zu denken. Dafür sprechen auch folgende Versuche, die hauptsächlich zu Redoxreaktionen führten.

a) Begünstigung dieser Umsetzung

$$HOSeO_2SH + ClSeO_2OH \longrightarrow HOSeO_2SSeO_2OH + HCl \qquad (42)$$

durch Erniedrigung des Molverhältnisses von $ClSeO_3H$ zu H_2S zu Ungunsten von H_2S:
Durch sofort eintretenden Zerfall entsteht:

$$HOSeO_2SSeO_2OH \longrightarrow SeO_2 + S + H_2O + SeO_3 \quad (43)$$

$$H_2O + SeO_3 \longrightarrow H_2SeO_4 \quad (44)$$

$$H_2SeO_4 + H_2S \longrightarrow S + SeO_2 + 2\,H_2O \quad (45)$$

$$SeO_2 + 2\,H_2S \longrightarrow Se + S + 2\,H_2O \quad (46)$$

Entstehendes Wasser begünstigt die Oxydation von weiterem Schwefelwasserstoff.

b) Erzielung einer thermischen Spaltung durch Temperaturerhöhung oder längeres Lagern bei -78^0 führt weiter zu Redoxreaktionen:

$$H_2SSeO_3 \longrightarrow SeO_3 + H_2S \quad (47)$$

$$SeO_3 + H_2S \longrightarrow SeO_2 + H_2O + S \quad (48)$$

während solche Massnahmen bei der Thioschwefelsäure zur Bildung der Trithionsäure führen, weil das intermediär gebildete Schwefeltrioxid sich mit noch unzersetzter Thioschwefelsäure umsetzt:

$$H_2S_2O_3 \longrightarrow SO_3 + H_2S \quad (49)$$

$$SO_3 + H_2S_2O_3 \longrightarrow H_2S_3O_6 \quad (50)$$

$$2\,H_2S_2O_3 \longrightarrow H_2S_3O_6 + H_2S \quad (51)$$

2. Chlorselensäure und Butylmerkaptan

Zu einer Lösung von Chlorselensäure in Frigen wurde die äquimolare Menge Butylmerkaptan unter Ausschluss von Luftfeuchtigkeit bei -78^0 kondensiert:

$$HOSeO_2Cl + HSC_4H_9 \longrightarrow HOSeO_2SC_4H_9 + HCl \qquad (52)$$

Bei der Reaktion entwickelter Chlorwasserstoff wurde mit dem Lösungsmittel im HV bei -40° abgezogen und acidimetrisch bestimmt. Danach ergab sich eine Ausbeute von 46%.

3. Chlorselensäure und Thiophenol

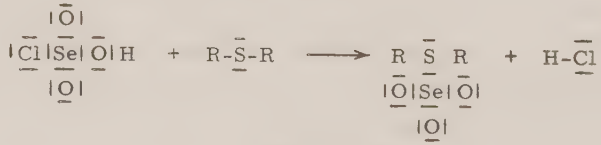
Auf analoge Weise wurde Chlorselensäure mit Thiophenol bei -78° umgesetzt:

$$HOSeO_2Cl + HSC_6H_5 \longrightarrow HOSeO_2SC_6H_5 + HCl \qquad (53)$$

Es wurde eine Ausbeute von 39% erreicht.

4. Chlorselensäure und Diäthylsulfid

Wie vermutet, kann Chlorselensäure auf LEWIS-Basen selenonierend unter Abspaltung von Chlorwasserstoff wirken. In diesem Fall scheint sich die Chlorselensäure wie eine blosse Anlagerungsverbindung von Chlorwasserstoff an Selentrioxid zu verhalten:



(54)

Da das entstehende Selentrioxid-Diäthyl-Addukt bei Zimmertemperatur wegen Zersetzung nicht mehr zu handhaben ist, wurde durch Zugabe von Pyridin die N-Pyridin-Selensäure hergestellt und damit die Selenonierung bewiesen.

IV. Thiolyse von Chlorselensäureestern

1. Thiolyse von Chlorselensäuretrimethylsilylester

Der Chlorselensäuresilylester reagiert spontan mit Wasser, es war daher aussichtsreich, auch die Thiolyse durchzuführen. Bei Umsetzung äquimolarer Mengen von Silylester und Schwefelwasserstoff in ätherischer Lösung bei -78° bildet

sich der Thioselensäure-O-trimethylsilylester:

$$(CH_3)_3SiOSeO_2Cl + HSH \longrightarrow (CH_3)_3SiOSeO_2SH + HCl \qquad (55)$$

Auch die Existenz eines Monosulfandiselensäure-bis-trimethylsilylesters kann mit ziemlicher Sicherheit angenommen werden:

$$(CH_3)_3SiOSeO_2SH + ClSeO_2OSi(CH_3)_3 \longrightarrow [(CH_3)_3SiOSeO_2]_2S + HCl \qquad (56)$$

Sie wird durch Versuche im Molverhältnis 1:2, also Unterschuss an Schwefelwasserstoff, erhärtet.

Theoretisch hätte auch Spaltung der Si-O-Bindung nach

$$(CH_3)_3SiOSeO_2Cl + H_2S \not\longrightarrow (CH_3)_3SiSH + HOSeO_2Cl \qquad (57)$$

eintreten können. Da aber Trimethylsilylselenat $[(CH_3)_3SiO]_2SeO_2$ von Schwefelwasserstoff bei -78° in Äther nicht angegriffen wurde, konnte diese Möglichkeit ausgeschlossen werden.

Die Thiosilylester sind sehr feuchtigkeitsempfindlich und nur bei -78° einige Zeit haltbar. Die ätherische Lösung zeigt bei Zimmertemperatur Selenausfällung. Ihre thermische Zersetzung ist nicht ganz durchschaubar, weil durch Totaloxydation die Ergebnisse sehr verwirrt werden. Nachweisbar sind elementares Selen und Schwefel. Das Verhältnis der beiden Elemente wurde nach dem WURTZSCHMITT-Aufschluss quantitativ durch Sulfat- und Selenbestimmung fesgestellt.

2. Thiolyse von Chlorselensäuretrimethylstannylester

Chlorselensäuretrimethylstannylester wurde nur in geringer Menge erhalten, so dass keine quantitative Analyse durchgeführt werden konnte. Die gelungene Thiolyse bei -78° diente zu seiner Identifizierung.

$$(CH_3)_3SnO_3SeCl + HSH \longrightarrow (CH_3)_3SnO_3SeSH + HCl \qquad (58)$$

Es entstand der Thioselensäuretrimethylstannylester, dessen ätherische Lösung bei Zimmertemperatur Selen ausschied. Er wurde mit Silbernitrat-Lösung nachgewiesen, dabei schieden sich orangegelbe Flocken ab, die sofort braun wurden.

Das Ausgangsprodukt Trimethylstannylchlorid verhielt sich Schwefelwasserstoff gegenüber indifferent.
Das Selentrioxid-Addukt an Trimethylchlorstannan war natürlich zur Thiolyse nicht befähigt. Der Schwefelwasserstoff konnte unverändert abgezogen werden.

3. Thiolyse von Chlorselensäuretriphenylstannylester

Auch der Chlorselensäuretriphenylstannylester konnte in ätherischer Lösung mit Schwefelwasserstoff im molaren Verhältnis zur Umsetzung gebracht werden:

$$(C_6H_5)_3SnOSeO_2Cl + HSH \longrightarrow (C_6H_5)_3SnOSeO_2SH + HCl \qquad (59)$$

Es zeigte sich, dass der Thioselensäuretriphenylstannylester keine Vorteile bot. Die Verbindung ist nur bei tiefen Temperaturen oder in ätherischer Lösung einige Zeit beständig. Beim quantitativen Arbeiten ergaben sich erhebliche Schwierigkeiten bei der Trennung von vierwertigem Zinn, Selenat und Sulfat, so dass auf die Darstellung des Diselenmonosulfansäure-bis-triphenylstannylesters verzichtet wurde.
Um Zweifel auszuschliessen, wurde noch das Ausgangsprodukt Triphenylchlorstannan mit Schwefelwasserstoff behandelt. Es verhielt sich vollkommen inert.

V. Thiolyse von Fluorselensäure mit Schwefelwasserstoff

Fluorselensäure kann von Wasser noch hydrolysiert werden, von Schwefelwasserstoff wird es nicht mehr angegriffen.

$$FSeO_3H + HOH \longrightarrow H_2SeO_4 + HF \qquad (60)$$

$$FSeO_3H + HSH \not\longrightarrow HSSeO_3H + HF \qquad (61)$$

Fluorselensäure wurde bei -78^0 mit flüssigem Schwefelwasserstoff behandelt; unverändert liess es sich wieder abziehen. Da die Fluorselensäure bei -78^0 glasig erstarrt und sich nicht in Schwefelwasserstoff löst, wurde sie in Frigen gerührt und mit Schwefelwasserstoff versetzt. Es trat weder Thiolyse noch Oxydation ein.

EXPERIMENTELLER TEIL

B. Experimentelle Voraussetzungen

1. Darstellung von Selentrioxid

Äquimolare Mengen von reiner Selensäure und Phosphorpentoxid wurden im Sublimationsapparat auf 160°/1 mm erhitzt. Am Kühlzapfen, den ständig Leitungswasser durchfloss, kondensierte sich im Lauf von 15 Stunden mit Phosphorpentoxid verunreinigtes Selentrioxid (Ausbeute 60-70%).

Dieses Selentrioxid wurde vor jeweiligem Gebrauch in einem zweiten Sublimationsgefäss, dessen Kühlfinger auf -78° gekühlt werden konnte, bei 130°/1 mm fraktioniert sublimiert. Es resultierte reines weisses kristallines Selentrioxid (Schmp. 120°).

2. Darstellung von Selentrioxid-Lösungen

a) Ätherische Lösung.

Als Apparatur verwendet man hinter- und nebeneinander zu schaltende Fallen. Nach dem Einfrieren des mit Lithiumhydrid versetzten Äthers in Falle b, und dem Einfüllen von Selentrioxid in Falle a, werden beide auf 10^{-3} mm Quecksilberdruck evakuiert. Dann schliesst man die Verbindung zur Pumpe, nimmt den Dewar mit flüssigem Stickstoff von der Falle b und schiebt ihn unter a. Auf diese Weise kondensiert Äther langsam auf das Selentrioxid. Um spätere Explosionen auszuschliessen, ist darauf zu achten, dass vor allem das Selentrioxid von dem kondensierenden Äther ganz bedeckt wird. Durch Verschiebung des Dewars ist es möglich, die örtliche Kondensation zu steuern. Befindet sich in Falle b kein Äther mehr, wird auf Atmosphärendruck umgeschaltet und gerührt, sobald sich der Äther zu verflüssigen beginnt. Bei Zimmertemperatur geht das Selentrioxid langsam in Lösung. In 10 ml Äther lösen sich 330 mg Selentrioxid.

b) Schwefeldioxid-Lösung.

Getrocknetes Schwefeldioxid wurde bei -40° unter Feuchtigkeitsanschluss auf Selentrioxid destilliert. Bei -10°, der Siedetemperatur des Schefeldioxids, ging Selentrioxid unter magnetischem Rühren langsam in Lösung. 500 mg Selentrioxid in 20 ml Schwefeldioxid mussten etwa 1 Stunde gerührt werden, bis die Schwefeldioxid-Lösung völlig klar war. Es konnten beliebige Konzentrationen dargestellt werden.

3. Sonstige Ausgangsmaterialien

Alle durchgeführten Reaktionen mit Selentrioxid stellen grösste Anforderungen an die Wasserfreiheit der verwendeten Reagenzien. Spuren von Feuchtigkeit leiten Redoxreaktionen ein, die unerwünscht sind. Zur Gastrocknung gelangten meterlange Trockentürme[31] zur Anwendung, die für Chlorwasserstoff und Schwefelwasserstoff mit Calciumchlorid und für Schwefeldioxid mit Phosphorpentoxid gefüllt wurden. Chlorwasserstoff und Schwefeldioxid leitete man zur Vortrocknung durch konzentrierte Schwefelsäure. Schwefelwasserstoff wurde zusätzlich am Hochvakuum rektifiziert. Diäthyläther wurde nach einer Vortrocknung mit Natrium mit Lithiumaluminiumhydrid absolutiert. Bei Frigen genügte zur Trocknung eine kurze Aufbewahrung über Phosphorpentoxid. Pyridin wurde vor der Destillation mit Ätznatron behandelt. Kaliumhydrogenfluorid konnte durch 24stündiges Erhitzen im Trockenschrank auf 200° getrocknet werden. Aus dem Dimethylformamid wurde durch azeotrope Destillation mit Benzol das Wasser entfernt. Es versteht sich von selbst, dass alle verwendeten organischen Reagenzien nur im frisch destillierten Zustand Anwendung fanden.

4. Einige Grundregeln beim Arbeiten mit Selentrioxid

Es ist immer auf peinlichen Ausschluss von Feuchtigkeit zu achten. Wird bei Atmosphärendruck gearbeitet, so muss die verwendete Apparatur durch Trockenrohre geschützt sein. Das gleiche gilt beim Arbeiten am Wasserstrahlvakuum; hier leistet eine Kühlfalle mit flüssiger Luft gute Dienste. Wegen der starken Wasseranziehung von Selentrioxid darf es nie an der Luft abgewogen werden. Die Einwaage wird stets durch Wägung des Vorratsgefässes vor und nach der Entnahme ermittelt.

C. Chlorselensäure und Derivate

I. Chlorselensäure

1. Darstellung von Chlorselensäure

Versuch 1

Zweck: Umsetzung von Selenstrioxid mit Chlorwasserstoff in flüssigem Chlorwasserstoff.

Ansatz: 97.3 mg SeO_3
HCl im Überschuss.

Durchführung: Sorgfältig getrockneten Chlorwasserstoff kondensiert man bei -185^0 auf Selenstrioxid und entfernt das Kühlbad, wenn sich ungefähr 10 ccm Chlorwasserstoff im Reaktionsgefäss befinden. Bei -84.9^0 beginnt der Chlorwasserstoff zu sieden. Zur Vermeidung von Salzsäurewolken zieht man das flüchtige Gas mit halbem Wasserstrahlvakuum ab. Als Rückstand verbleibt neben unverändert aussehendem Selentrioxid ein gelbweisses Pulver. Die Behandlung mit flüssigem Chlorwasserstoff wird so oft wiederholt (ca. 4-5mal), bis kein Selentrioxid mehr zu sehen ist. Die letzten Reste von Chlorwasserstoff entfernt man bei -30^0 im Ölpumpenvakuum. Die resultierende Chlorselensäure ist gelbweiss, bei -10^0 beginnt sie sich unter Chlorentwicklung aufzublähen und plastisch zu werden. Chlor kann am Geruch wahrgenommen und durch Kaliumjodid-Stärke-Papier nachgewiesen werden. Bei -78^0 ist die Verbindung unbeschränkt haltbar. In Wasser gegeben, hydrolysiert sie sofort und liefert dabei drei Säure-Äquivalente, die durch Titration gegen Methylrot leicht bestimmt werden können. Nach Bestimmung des Selengehaltes kann man die theoretische Acidität errechnen und mit der praktisch erzielten vergleichen.

Quantitative Analyse: Nach der Hydrolyse:
Verbrauch: n/10 NaOH 23.19 ml
gefunden: 60.5 mg Se

Auswertung: 60.5 mg Se entsprechen 125.2 mg $HClSeO_3$
1 ml n/10 NaOH zeigt 5.45 mg $HClSeO_3$, dann entsprechen 23.19 ml n/10 NaOH 126.3 mg $HClSeO_3$.

Ergebnis: Aus Selentrioxid und Chlorwasserstoff in flüssigem Chlorwasserstoff entsteht reine Chlorselensäure. Sie stellt eine feste weisse Verbindung dar, die sich bei -10^0 zersetzt.

Versuch 2

Zweck: Umsetzung von Selentrioxid mit Chlorwasserstoff in flüssigem Schwefeldioxid.

Ansatz: Lösung von 105.8 mg SeO_3 in 50 ml flüssigem SO_2
HCl im Überschuss.

Durchführung: In die Lösung von Selentrioxid in flüssigem Schwefeldioxid leitet man bei -40^0 gut getrockneten Chlorwasserstoff ein. Anschliessend wird das Lösungsmittel mit nicht umgesetztem Reagens im Vakuum entfernt. Zurück bleibt eine kristalline weisse Verbindung, deren Säurewert wieder nach Hydrolyse durch Titration und Selen-Analyse ermittelt wird.

Quantitative Analyse: Verbrauch n/10 NaOH 25.17 ml
gefunden: 65.8 mg Se

Auswertung: 65.8 mg Se entsprechen 136.2 mg $HClSeO_3$
25.17 ml n/10 NaOH entsprechen 137.1 mg $HClSeO_3$

Ergebnis: In flüssigem Schwefeldioxid lässt sich die Darstellung der Chlorselensäure verbessern. Die Reaktion läuft übersichtlich und zuverlässig ab und beansprucht einen geringen Zeitaufwand.

2. Verhalten in ätherischer Lösung

Versuch 3

Zweck: Es wurden die Löslichkeit und Beständigkeit von Chlorselensäure in Diäthyläther untersucht.

Durchführung: Auf reine Chlorselensäure wurden im Hochvakuum bei -78^0 50 ml Äther aufkondensiert. Nach Druckausgleich begann man magnetisch zu rühren. Am Boden schied sich bald ein Öl ab, das eine Lösung von Äther im Chlorselensäure-Ätherat darstellte. Die überstehende Lösung bestand aus ätherischer Chlorselensäure. Bei -78^0 kristallisierte das Chlorselensäure-Ätherat aus. Zur näheren Untersuchung wurde das Lösungsmittel abgezogen. Zurück blieb eine feste weisse Substanz, die sich bei -5^0 verflüssigte und unter Chlorentwicklung zersetzte. Wegen schwieriger Handhabung wurde auf die Analyse des Oxoniumsalzes verzichtet.
Die überstehende ätherische Chlorselensäure kann zur Benutzung jeweils abpippettiert werden.

Zur Gehaltsbestimmung der ätherischen Chlorselensäure-Lösung unter verschiedenen Bedingungen werden jeweils 2 ml aus der oberen Schicht mit einer vorgekühlten Pipette abgemessen und in überschüssige n/10 NaOH eingetragen. Der Überschuss wird gegen Methylorange mit n/10 HCl zurücktitriert. Anschliessend wird der Selengehalt bestimmt und danach der SeO_3-Wert berechnet. Die Differenz zur gemessenen Gesamtacidität zeigt den Gehalt an Chlorwasserstoff. Die vorhandene Menge Chlorselensäure wird mit Hilfe des SeO_3-Wertes rechnerisch ermittelt.

Bestimmung der Acidität von frisch bereiteter Chlorselensäure-Lösung bei verschiedenen Temperaturen:

Temp.	Verbrauch n/10 NaOH	Se gef.	SeO_3 ber.	Verbrauch n/10 NaOH f. SeO_3 ber.	Verbrauch n/10 NaOH f. HCl ber.
-78^0	1.5 ml	3.8 mg	6.1 mg	0.96 ml	0.54 ml
-60^0	2.0 ml	4.8 mg	7.4 mg	1.22 ml	0.78 ml
-40^0	4.9 ml	12.0 mg	19.3 mg	3.04 ml	1.85 ml

Auswertung:

Temp.	$HOSeO_2Cl$	HCl	$\sum$: SeO_3 + HCl
-78^0	8.0 mg	2.0 mg	8.0 mg
-60^0	10.0 mg	3.2 mg	10.9 mg
-40^0	24.8 mg	6.8 mg	26.0 mg

Bestimmung der Acidität einer 60 Min. alten ätherischen Chlorselensäure-Lösung bei verschiedenen Temperaturen.

Temp.	Verbrauch n/10 NaOH	Se gef.	SeO_3 ber.	Verbrauch n/10 NaOH f. SeO_3 ber.	Verbrauch n/10 NaOH f. HCl ber.
-78^0	1.5 ml	3.7 mg	5.9 mg	0.93 ml	0.67 ml
-60^0	2.1 ml	4.7 mg	7.5 mg	1.19 ml	0.91 ml
-40^0	5.1 ml	11.8 mg	19.0 mg	3.00 ml	2.10 ml

Auswertung:

Temp.	$HOSeO_2Cl$	HCl	SeO_3 + HCl
-78^0	7.6 mg	2.4 mg	8.3 mg
-60^0	9.7 mg	3.6 mg	11.1 mg
-40^0	24.5 mg	7.6 mg	26.7 mg

Ergebnis: Der Gehalt der ätherischen Chlorselensäure-Lösung nimmt bei längerem Stehen sowie beim Erwärmen ab. Die Konzentration an Chlorwasserstoff nimmt in der oberen Schicht in dem Masse zu, wie die Konzentration an Chlorselensäure abnimmt. Ausserdem nimmt die Löslichkeit der Chlorselensäure bei Temperaturerhöhung nicht linear zu, da sich zwei Einflüsse überschneiden, nämlich die Zunahme der Löslichkeit und die Abnahme der Dichte des Äthers.

II. Chlorselensäureester

1. Chlorselensäuresilylester

a) Selentrioxid und Trimethylchlorsilen

Versuch 4

Zweck: Umsetzung von Selentrioxid mit Trimethylchlorsilen in ätherischer Lösung bei -40^0.

Ansatz: Lösung von 110.6 mg SeO_3 in 100 ml Äther,
$(CH_3)_3SiCl$ im Überschuss, ca. 150 mg.

Durchführung: Bei -40^0 wird in die ätherische Lösung von Selentrioxid Trimethylchlorsilan eindestilliert. Die beiden Flüssigkeiten bilden eine homogene Lösung. Nach dem Abziehen von Äther bleibt eine weisse kristalline Substanz, die nur unter 5^0 einige Zeit beständig ist, bei Zimmertemperatur verflüssigt sie sich langsam. Um den Schmelzpunkt der letztlich erhaltenen Flüssigkeit festzustellen, kühlt man auf -78^0 und erhält dabei weisse Kristalle, die bei -7 bis -6^0 schmelzen. In reinem Zustand ist sie, wenn unter Feuchtigkeitsausschluss aufbewahrt, unbeschränkt haltbar. Bei Zimmertemperatur tritt nach mehreren Stunden langsam, in der Hitze schnell Autoxydation ein. Die Verbindung riecht erstickend.

In Wasser gegeben, hydrolysiert sie sofort zu Hexamethylsiloxan, Salzsäure und Schwefelsäure. Die Acidität wird durch Titration mit Natronlauge festgestellt und der theoretische Wert der Chlorselensäureester durch Bestimmung des Selens indirekt ermittelt.

Quantitative Analyse: Verbrauch n/10 NaOH: 25.71 ml NaOH,
gefunden: 67.7 mg Se = 108.8 mg SeO_3.

Auswertung: Da der Ester im Vakuum spurenweise flüchtig ist, muss man den neuen SeO_3-Wert zugrund legen. 108.8 mg entsprechen 201.8 mg Ester; 25.71 ml n/10 NaOH entsprechen 201.9 mg Ester.

Ergebnis: Der Chlorselensäuretrimethylsilylester kann schmelzpunktsrein dargestellt werden. Mit Wasser hydrolysiert er zu Hexamethylsiloxan, Salzsäure und Selensäure. Wegen thermisch geförderter Autoxydation kann der Ester nicht destilliert werden.

Versuch 5

Zweck: Umsetzung von Selentrioxid mit Trimethylchlorsilan in flüssigem Trimethylchlorsilan.

Ansatz: 134.3 mg SeO_3
40 ml Trimethylchlorsilan.

Durchführung: Um eine Explosion zu vermeiden, muss man im Vakuum bei -78^0 Trimethylchlorsilan auf Selentrioxid aufkondensieren. Lässt man anschliessend unter Rühren erwärmen, so setzt bei -30^0 die exotherme Reaktion der Anlagerung von Selentrioxid an Trimethylchlorsilan ein. Nach Entfernung des zugleich als Lösungsmittel wirkenden Trimethylchlorsilans bleibt wieder ein kristalliner, weisser Rückstand, der sich nur ganz langsam in eine Flüssigkeit umwandelt. Das Endprodukt wies einen Schmp. von -6.5^0 auf.

Quantitative Analyse: Verbrauch n/10 NaOH 31.57 ml
gefunden: 83.1 mg Se.

Auswertung: 133.6 mg SeO_3 entsprechen 247.3 mg Ester,
31.58 ml n/10 NaOH entsprechen 248.0 mg Ester.

Ergebnis: Aus Selentrioxid kann mit Trimethylchlorsilan bei -78^0 der reine Chlorselensäuretrimethylester dargestellt werden.

b) Trimethylchlorsilan und Chlorselensäure

Versuch 6

Zweck: Umsetzung von Trimethylchlorsilan mit Chlorselensäure in flüssigem Trimethylchlorsilan.

Ansatz: 120 mg $HClSeO_3$,
$(CH_3)_3SiCl$ im Überschuss, ca. 30 ml.

Durchführung: Trimethylchlorsilan wird bei -50^0 auf Chlorselensäure aufkondensiert. Beim Erwärmen bemerkt man stetige Chlorwasserstoffentwicklung, die durch vorzeitiges Kühlen unterbrochen werden kann. Nach vollständiger Entfernung der flüchtigen Bestandteile bleibt als alleiniges Produkt der Chlorselensäuretrimethylsilylester Schmp. -6.5^0 zurück.

Ergebnis: Aus Chlorselensäure und Trimethylchlorsilan entsteht bei tiefer Temperatur der Chlorsäuretrimethylsilylester.

c) Chlorselensäuretrimethylsilylester und Natriumsilanolat

Versuch 7

Zweck: Versuch zur Darstellung von Alkylsilylselenat aus Chlorselensäuretrimethylsilylester und Natriumselenat.

Ansatz: 219 mg $(CH_3)_3SiOSeO_2Cl$ = 0.9 mMol,
108.3 mg $(CH_3)_3SiONa$ = 0.9 mMol (dargestellt nach Literatur [32]).

Durchführung: Man bringt die beiden Reaktionspartner bei -20^0 in Methylenchlorid zur Reaktion. Das gewünschte Hexamethylsilylselenat kann durch fraktionierte Vakuumdestillation der Reaktionslösung erhalten werden (Sdp. 62^0/ 1 mm, Schmp. 29^0).

Ergebnis: Chlorselensäuretrimethylester ist eine reaktionsfähige Substanz. Mit Natriumsilanolat entsteht das Hexamethylsilylselenat, das durch seine Fixpunkte hinreichend identifiziert wird.

d) Chlorselensäuretrimethylsilylester und Pyridin

Versuch 8

Zweck: Versuch der Selenonierung von Pyridin mit Trimethylsilylchlorselensäureester.

Ansatz: 250 mg $(CH_3)_3SiOSeO_2Cl$ = 1.07 mMol,
84.6 mg wasserfreies Pyridin = 1.07 mMol.

Durchführung: In Äther gelöstes Pyridin gibt man unter Feuchtigkeitsausschluss und gutem Rühren bei -30° zu ätherischem Chlorselensäuretrimethylsilylester. Es fällt weisser Niederschlag aus. Dieser wird in der Umkehrfritte filtriert. Das gleichzeitig entstandene Trimethylchlorsilan wird vom Niederschlag mit Äther gut ausgewaschen. Der im Vakuum getrocknete Rückstand lässt sich durch Schmp. 167° und Mischschmelzpunktsprobe als Pyridinselenonsäure identifizieren.

Ergebnis: Chlorselensäuretrimethylsilylester eröffnet einen bequemen Weg, organische Stoffe zu selenonieren.

2. Chlorselensäurestannylester

a) Selentrioxid und Trimethylchlorstannan.

Versuch 9

Zweck: Umsetzung von Selentrioxid mit Trimethylchlorstannan in ätherischer Lösung.

Ansatz: 160.2 mg SeO_3 = 1.26 mMol in ätherischer Lösung,
251.3 mg $(CH_3)_3SnCl$ = 1.26 mMol in ätherischer Lösung.

Durchführung: Trimethylchlorstannan[29] in ätherischer Lösung lässt man bei -78° zu der ätherischen Selentrioxid-Lösung unter Feuchtigkeitsausschluss langsam zufliessen. Es fällt weisser kristalliner Niederschlag aus. Dieser wird in der Umkehrfritte abfiltriert und da sich seine Unlöslichkeit in Äther unter Beweis stellen lässt, mit absolutem Äther gewaschen und anschliessend im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute beträgt 380.8 mg. Beim Erhitzen der Verbindung tritt bei ca. 185° Zersetzung ein. In Wasser gegeben, ist nur eine geringe Acidität festzustellen. Gegen Schwefelwasserstoff verhält es sich bei tiefen Temperaturen inert. Chlorid lässt sich durch Chromylchlorid-Reaktion spurenweise finden.

Das ätherische Filtrat weist nur mehr wenig Selen-Gehalt auf. Mit ätherischem Schwefelwasserstoff bei -78° und Silbernitrat lässt sich die mögliche Thioselenesterbildung nachweisen.

Quantitative Analyse der weissen kristallinen Substanz:

Elementaranalyse: 12.11% C, 3.24% H_2.

Sn-Bestimmung:

Einwaage: 60 mg; gefunden 27.0 mg SnO_2 = 21.3 mg Sn.

Se-Bestimmung nach Wurtschmittaufschluss:

Einwaage: 83.4 mg; gefunden (nach Abtrennung von SnO_2) 21.0 mg Se.

Auswertung: Für $(CH_3)_3SnClSeO_3$ errechnete Werte:

C: 11.04%, H_2: 2.76%;

Sn: 36.40%, Se: 24.21%.

errechnete Prozentzahlen der gefundenen Werte:

Sn: 35.51%, Se: 25.18%.

Ergebnis: Der erwünschte Chlorselensäuretrimethylstannylester wurde nur in 7.46 proz. Ausbeute erhalten. Das Hauptprodukt besteht aus einer zwitterionischen Anlagerungsverbindung von Selentrioxid an Trimethylchlorstannan.

b) Selentrioxid und Triphenylchlorstannan

Versuch 10

Zweck: Umsetzung von Selentrioxid mit Triphenylchlorstannan[30] in ätherischer Lösung.

Ansatz: 278.2 mg SeO_3 = 2.19 mMol in ätherischer Lösung (100 ml),
843.5 mg $(C_6H_5)_3SnCl$ = 2.19 mMol in ätherischer Lösung (50 ml).

Durchführung: Die ätherische Triphenylzinnchlorid-Lösung liess man unter Feuchtigkeitsausschluss bei -20° zu der ätherischen Selentrioxid-Lösung tropfen. Ausfallender Niederschlag (A) wurde unter Luftabschluss abfiltriert und mit Äther gewaschen. Nach dem Trocknen im Vakuum betrug die Ausbeute 239.9 mg Die Substanz wies keinen Schmelzpunkt auf, sie sinterte bei hohen Temperaturen langsam zusammen.

Nach Abziehen des Äthers vom Filtrat blieb ein Öl (B) zurück, aus dem sich lange weisse Nadeln auskristallisieren liessen, die einen Schmp. von -1° aufwiesen. Bei Zimmertemperatur war diese Substanz nicht beständig. Aus der Flüssigkeit schied sich immer mehr mehlig weisse Substanz ab (A'), die sich

beim Erhitzen ähnlich verhielt wie Niederschlag (A). Ausserdem liess sich aus dem Zersetzungsprodukt eine aromatische Verbindung (Sdp. 132°) abdestillieren. Die Beilsteinprobe verlief positiv, es musste sich also um Chlorbenzol handeln.

Quantitative Analyse: von A:

Elementaranalyse: 34.17% C, 3.68% H_2;

Sn-Bestimmung:

Einwaage: 71.2 mg, gefunden 27.5 mg SnO_2 = 21.7 mg Sn;

Se-Bestimmung nach Wurtzschmitt-Aufschluss:

Einwaage: 174.2 mg, gefunden (nach Abtrennung von SnO_2) 37.2 mg Se.

Auswertung: Für $(C_6H_5)_2SnOSeO_2$ errechnete Werte:

C: 36.0%, Sn: 29.7%, Se: 19.76%, H_2: 3.99%;

errechnete Prozentzahlen der gefundenen Werte:

Sn: 30.5%, Se: 21.37%.

Quantitative Analyse von B:

Sn-Bestimmung:

Einwaage: 68.5 mg, gefunden SnO_2: 21.2 mg = 16.7 mg Sn;

Se-Bestimmung nach Wurtzschmitt-Aufschluss:

Einwaage: 73.7 mg, gefunden Se: 12.7 mg;

Auswertung: Für $(C_6H_5)_3SnOSeO_2Cl$ errechnete Werte:

Se: 15.42%, Sn: 23.18%;

errechnete Prozentzahlen der gefundenen Werte:

Se: 17.63%, Sn: 24.38%.

Ergebnis: Der Chlorselensäuretriphenylester wurde in 72.59proz. Ausbeute erhalten. Die Substanz weist einen Schmp. von -1° auf. Bei Zimmertemperatur ist sie nicht lange haltbar, es bildet sich unter Abspaltung von Chlorbenzol eine unschmelzbare Verbindung der Summenformel $(C_6H_5)_2SnOSeO_2$.

D. Fluorselensäure

1. Selentrioxid und Kaliumhydrogenfluorid

Versuch 11

Zweck: Umsetzung von Selentrioxid mit Kaliumhydrogenfluorid in konzentrierter Selensäure.

Ansatz: 3.44g SeO_3 = 27.1 mMol,
2.12 g KHF_2 = 27.1 mMol,
20 ml konz. H_2SeO_4.

Durchführung: In einer Platin-Schale löste man Selentrioxid in Selensäure und fügte unter Eiskühlung und Rühren in kleinen Mengen Kaliumbifluorid zu. Die resultierende ölige Masse wurde zur Vertreibung von ungebrauchtem Fluorwasserstoff gelinde auf 100° erhitzt. Anschliessend versuchte man, die erwartete Fluorselensäure im Ölpumpenvakuum durch Erwärmen bis auf 150° zu destillieren. Es gingen aber nur wenige Tropfen in das auf -185° gekühlte Auffanggefäss über. Diese hatten einen Schmp. von 2-3°. Nach der Hydrolyse entstand sofort Selensäure und Flußsäure. Letztere ist eine schwache Säure und kann mit kohlendioxidfreier Natronlauge gegen Phenolphthalein titriert werden. Um eine einwandfreie Bestimmung zu erreichen, gab man überschüssige Natronlauge zu und titrierte mit Salzsäure bis zum Äquivalenzpunkt zurück. Selensäure wurde gesondert bestimmt. Die Möglichkeit der Destillation von Selensäure kann ausgeschlossen werden, da letztere erst bei 200° im HV destillabel wird.

Quantitative Analyse:

a) Verbrauch n/10 NaOH gegen Phenolphthalein 33.82 ml,
b) gefunden 84.3 mg Se

Auswertung: 84.3 mg Se entsprechen 157 mg $HFSeO_3$ = 3.94% d.Th.

32.05 ml n/10 NaOH entsprechen dem errechneten Wert für $HFSeO_3$;
1.77 ml n/10 NaOH entsprechen überschüssigem HF = 3.5 mg HF.

Ergebnis: Es konnte zum erstenmal Fluorselensäure (Schmp. 2-3°) dargestellt werden. Die Ausbeute belief sich auf 3.94%.

Versuch 12

Zweck: Umsetzung von Selentrioxid mit Kaliumhydrogenfluorid ohne Lösungsmittel.

Ansatz: 5 g SeO_3 = 39.4 mMol,
1.54 g KHF_2 = 19.7 mMol.

Durchführung: Zu dem Selentrioxid, das sich im Destillationskolben einer Destillationsapparatur befand, gab man schnell unter Kühlung auf 0^0 das getrocknete Kaliumhydrogenfluorid hinzu. Nach Verschluss der Apparatur sorgte ein magnetischer Rührer, unterstützt von grossen Glasperlen, für gute Durchmischung der kristallinen Reaktionspartner. Es trat allmähliche Verflüssigung ein. Um die stark auftretende Reaktionswärme abzuführen, kühlte man das Gefäss mit Eiswasser. Beim Einfrieren der Reaktion, sichtbar am unveränderten Aussehen der Komponenten, wurde bis zum Wiederanlaufen der Reaktion kurzfristig auf Zimmertemperatur erwärmt. Nach vollständiger Verflüssigung zog man unter langsamer Erhitzung bis auf 180^0 die flüchtigen Bestandteile im Ölpumpen-Vakuum ab und kondensierte sie in einer auf -185^0 gekühlten Vorlage.

Qualitative Analyse: Nach Zugabe von Wasser zum Kondensat war viel Fluorwasserstoff neben wenig Selen nachzuweisen.

Ergebnis: Wegen thermischer Spaltung in Selentrioxid und Fluorwasserstoff ist die Fluorselensäure nicht destillierbar.

Versuch 13

Zweck: Umsetzung von Selentrioxid mit Kaliumhydrogenfluorid in flüssigem Schwefeldioxid.

Ansatz: 181.1 mg SeO_3 = 1.426 mMol gelöst in 100 ml fl. SO_2,
55.7 mg trockenes KHF_2 = 0.71 mMol.

Durchführung: Bei -20^0 fügte man Kaliumhydrogenfluorid zu der Schwefeldioxid-Lösung von Selentrioxid und liess zwei Stunden unter Rühren am Rückfluss sieden (-10^0). Unter Druckausgleich wurde in einer Umkehrfritte der entstandene weisse kristalline Niederschlag (A) abfiltriert und mit weiterem Schwefeldioxid gewaschen.

Nach Abzug des Lösungsmittels vom Filtrat blieben weisse Kristalle (B) zurück, die aber bei Zimmertemperatur in eine farblose Flüssigkeit übergingen. Durch Kühlen war der kristalline Zustand nicht mehr reproduzierbar.

Qualitative Analyse von A:

schwerlöslich in Wasser, löslich in Basen und Säuren;
K^+; Se^+; F^- +;

Quantitative Analyse von B:

gefunden: 55.5 mg Se,
Verbrauch n/10 NaOH gegen Phenolphthalein 21.30 ml.

Auswertung:
Theoretischer Wert der Fluorselensäure berechnet mit Hilfe des erhaltenen Selenwertes: 103.2 mg = 49.25%;
Die Fluorselensäure verbraucht theoretisch: 21.07 ml n/10 NaOH.

Ergebnis: Aus Selentrioxid und Kaliumhydrogenfluorid entsteht in flüssigem Schwefeldioxid in 49proz. Ausbeute Fluorselensäure.

2. Selentrioxid und Fluorwasserstoff

Versuch 13

Zweck: Umsetzung von Selentrioxid mit Fluorwasserstoff in flüssigem Fluorwasserstoff.

Ansatz: 3 g SeO_3,
HF im Überschuss.

Durchführung: Fluorwasserstoff wurde durch thermische Zersetzung von Kaliumhydrogenfluorid bei 500° im Kupfergefäss gewonnen. Als Reaktionsgefäss fand ein Platin-Fingertiegel Verwendung, der mit einem zweifach durchbohrten Kunststoffstopfen gegen Luftfeuchtigkeit abgedichtet werden konnte. In der einen Öffnung war ein $CaCl_2$-Rohr angebracht, von der anderen führte ein PVC-Schlauch zum Fluorwasserstoff-Generator. Der Platintiegel wurde während der Zuführung von Fluorwasserstoff auf -78° gekühlt. Nachdem genügend Fluorwasserstoff eindestilliert war, entfernte man das Kühlbad und liess erwärmen. Bei -20° setzte die stark exotherme Reaktion ein, die einen Teil des Lösungsmittels zum Verdampfen brachte. Durch gelindes Erwärmen auf 30-40° wurde die Hauptmenge des überschüssigen Fluorwasserstoffs verdampft. Nach dem Umgiessen der öligen Flüssigkeit in einen Glaskolben zog man das restliche Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum ab. Der Rückstand lieferte mit Wasser sofort Selensäure und Fluorsäure.

Quantitative Analyse: Der Rückstand wurde auf 250 ml aufgefüllt:
5 ml wurden jeweils analysiert:
gefunden: 36.1 mg Se, 36.0 mg Se;
n/10 NaOH Verbrauch gegen Phenolphthalein: 13.89 ml, 13.93 ml.

Auswertung: 36.1 mg Se entsprechen 67.19 mg $HFSeO_3$;
67.35 mg $HFSeO_3$ verbrauchen theoretisch 13.72 ml.

Ergebnis: Das eingesetzte Selentrioxid hat sich 100proz. mit Fluorwasserstoff zu Fluorselensäure umgesetzt.

E. Thioselensäuren und Derivate

I. Schwefelabbau mit Selenit-Ion

Versuch 14

Zweck: Umsetzung von Natriumselenit mit Schwefel in wasserfreiem Lösungsmittel.

Ansatz: 1.5 g Na_2SeO_3 = 8.673 mMol,
278.1 mg S = 8.673 mMol,
250 ml trockenes DMF.

Durchführung: Als Reaktionsmedium wurde Dimethylformamid verwendet, das als einziges organisches Lösungsmittel im getrockneten Zustand Natriumselenit wenigstens in Spuren zu lösen vermag. Diese genügen, um eine Reaktion zu starten. Nach Zugabe von Schwefel und Natriumselenit in das Lösungsmittel erhitzte man langsam und prüfte jeweils bei 10^0 Temperaturerhöhung mit Silbernitrat auf SH-Gruppen. Diese Proben verliefen negativ. Sie brachten nur geringe Fällung von Silberselenit. Bei 105^0 trat im Reaktionsgemisch eine kräftige blaugrüne Farbe auf, die bald wieder verschwand. Dafür war nun die Flüssigkeit braun von ausfallendem Selen. Bei einer abdekantierten Probe liess sich mit Silbernitrat ein weisser Niederschlag erzielen, der sich über gelb nach braun färbte. Da keine spezifischen Nachweismittel für $-S-SeO_3$-Gruppe bekannt ist und da Jodwasserstoff sowie Schwefelwasserstoff in wässrigem Medium auf vier- und sechswertiges Selen reduzierend wirken, wurde eine fraktionierte Kristallisation in Dimethylformamid zur Trennung der entstandenen Komponenten durchgeführt.

Als erste unlösliche Fraktion wurde reines Selen und reines Selenit abfiltriert.

In der zweiten Fraktion konnte in dem weissen Salz analytisch wenig Selen neben viel Schwefel nachgewiesen werden. Mit Jod trat Entfärbung ein, mit Silbernitrat erfolgte thiosulfatartiger Niederschlag. Durch nochmalige Fraktionierungen gelang es, die selenhaltige von der schwefelhaltigen Franktion ganz abzutrennen. Die letzte Fraktion aus der Ursubstanz erbrachte nur geringe Jod-Reduktion, mit Silbernitrat ergab sich gelbbrauner Niederschlag, der sich nur langsam dunkel färbte. Selen konnte überhaupt nicht nachgewiesen werden.

Ergebnis: Die Umsetzung von Natriumselenit mit organisch gelöstem Schwefel führt in wasserfreiem Medium nicht zu nachweisbaren Thioselenatgruppen. Selenit wird zu Selen reduziert. Daneben entstehen Natriumthiosulfat und Polythionate.

Versuch 15

Zweck: Umsetzung von Natriumselenit mit Schwefel in wasserhaltigem Dimethylformamid.

Durchführung: Natriumselenit und Schwefel lösten sich in wasserhaltigem Dimethylformamid vollständig, so dass eine homogene Reaktion ablaufen konnte. Die Lösung blieb vollständig klar und farblos, es fand also keine Reduktion des Selenits zum Selen statt. Gelöstes Selen würde Dimethylformamid gelb färben. Mit methanolischer Silbernitratlösung (um Schwefelausfällung zu verhindern) beobachtete man eine allmähliche Verfärbung ins Bräunliche des zuerst weiss ausfallenden Niederschlags. Bei Zugabe von Eisessig trat eine Vertiefung der braunen Farbe auf.

Ergebnis: Natriumselenit verursacht bei Zimmertemperatur in wässrigem Dimethylformamid eine Spaltung des Schwefels. Die Anlagerungsprodukte an den Schwefel konnten durch Braunfärbung des Silbersalzes nachgewiesen werden.

Versuch 16

Zweck: Umsetzung von Seleniger Säure mit wasserhaltigem Lösungsmittel.

Ansatz: 0.32 g S = 10 mMol,
1.10 g SeO_2 ergeben mit H_2O 10 mMol H_2SeO_3,
300 ml DMF feucht,
50 ml Methanol.

Durchführung: Schwefel und Selendioxid löste man unter Schütteln in gewöhnlichem Dimethylformamid. Um die letzte Schwefeltrübung zu entfernen, wurde noch Methanol zugefügt. Nach Zugabe von kristallinem Silbernitrat liess man 48 Stunden stehen. Es fiel cremefarbener Niederschlag aus, der sich langsam dunkel färbte. Der schwarzbraune Niederschlag (I) wurde abfiltriert und analysiert. Durch Zugabe einiger Tropfen Wasser und neuem Silbernitrat liess sich eine weitere orangegelbe Fraktion (II) fällen, die sich langsam dunkler färbte. Um mitgefallenen Schwefel zu entfernen, wurde der Niederschlag gut mit Äther gewaschen.

Quantitative Analyse von I: Nach oxydierender Behandlung,
gefunden: 34 mg Se = 0.430 mMol,
gefunden $BaSO_4$: 73.2 mg = 10.0 mg S = 0.312 mMol.

Auswertung: Se : S = 1 : 0.724 Mol.

Quantitative Analyse von II: Nach oxydierender Behandlung,
gefunden: 14.1 mg Se = 0.1786 mMol,
gefunden $BaSO_4$: 261.7 mg $BaSO_4$ = 35.9 mg S = 1.121 mMol.

Auswertung: Se : S = 1 : 6.27 Mol.

Ergebnis: Neben reinem Silberselenit gelangte bei der Fraktion I das zersetzliche Silbersalz der Selensulfansäure zur Ausfällung. Die Möglichkeit des Selenitabbaues von Schwefel in organisch-wässrigem Medium bei Zimmertemperatur muss also bestätigt werden. Durch Zugabe von wenig Wasser gelangte bei der Fraktion II das zersetzliche Silbersalz einer Selensulfonsäure mit längerer Schwefelkette zur Ausfällung. Es dürfte sich hauptsächlich um eine Monoselenhexasulfansäure gehandelt haben.

II. Umsetzung von Selentrioxid mit Schwefelwasserstoff und seinen Alkyl- und Arylderivaten

1. Selentrioxid und Schwefelwasserstoff

Versuch 17

Zweck: Umsetzung von Selentrioxid und Schwefelwasserstoff bei -78^0 in ätherischer Lösung.

Ansatz: 1.79 g SeO_3 = 14.11 mMol in ätherischer Lösung (100 ml),
0.5 ml H_2S = 14.5 mMol.

Durchführung: Auf ätherische Selentrioxid-Lösung wurde trockener Schwefelwasserstoff kondensiert. Anschliessend liess man auf -78° erwärmen. Dabei schied sich ein zitronengelber Niederschlag (A) ab. Dieser wurde mit einer Umkehrfritte abgesaugt, mit Wasser gewaschen und untersucht.

Das ätherische Filtrat wies Schwefelwasserstoffgehalt auf. Dieser wurde mit dem Äther bei -60° im Hochvakuum abgezogen. Zurück blieb eine Flüssigkeit, die wieder in Äther aufgenommen wurde (B).

Qualitative Analysen von A:
keine Ionenreaktionen,
konzentrierte H_2SO_4 ergab beim Kochen dunkelgrüne Färbung,
nach oxydierendem Aufschluss: SeO_4^{--} +, SO_4^{--} +;

Auswertung: Der Niederschlag bestand aus elementarem Selen und Schwefel.

Qualitative Analysen von B:
SeO_3^{--} +; SeO_4^{--} +; $SSeO_3^{--}$ -;
nach oxydierender Behandlung: SeO_4^{--} +; SO_4^{--} -;

Auswertung: Nach Entfernung von Schwefelwasserstoff blieb also keinerlei Schwefelverbindung in der Lösung.

Ergebnis: Selentrioxid wirkt auf Schwefelwasserstoff bei -78° oxydierend ein unter Bildung von Schwefel und Selen. Es ist nicht möglich, auf diese Weise Thioselensäure zu gewinnen.

2. Selentrioxid und Butylmerkaptan

Versuch 18

Zweck: Umsetzung von Selentrioxid mit Butylmerkaptan bei -78° in ätherischer Lösung.

Ansatz: 131.6 mg SeO_3 = 1.04 mMol in ätherischer Lösung (40 ml),
93.4 mg C_4H_9SH = 1.04 mMol in ätherischer Lösung (10 ml).

Durchführung: Die ätherischen Lösungen der Reaktionspartner wurden unter Feuchtigkeitsausschluss bei -78° langsam vereinigt. Es resultierte eine klare Lösung.

Qualitative Analysen: Eine herauspippetierte Lösung reagierte mit Silbersalz ähnlich wie eine Thiosulfat-Lösung. Es fiel ein orangegelber Niederschlag aus, der sich langsam dunkelbraun färbte.
Jod-Lösung wurde im Gegensatz zu Thiosulfat nicht entfärbt.

Ergebnis: Es fand keine Redoxreaktion statt. Die $-SSeO_3$-Gruppe konnte mit Silbernitrat positiv nachgewiesen werden.

Versuch 19

Zweck: Isolierung und Analyse der S-Butylthioselensäure.

Durchführung: 20 ml der ätherischen Thioselensäure-Lösung wurden in ein evakuierbares Wägegefäss gebracht und das Lösungsmittel bei -30^0 an der Ölpumpe abgesaugt. Zurück blieb eine klare, farblose ölige Flüssigkeit.

Nach der Wägung überführte man davon einen Tropfen in die Wurtzschmitt-Bombe, dessen Gewicht durch Zurückwiegen des Wägegefässes ermittelt wurde. Die im Wägegefäss verbliebene Substanz, begann sich fortlaufend unter Selenausscheidung zu zersetzen.

Quantitative Analyse:

Einwaage: 112.9 mg,
Bestimmung des Selens: 28.1 mg Se,
Bestimmung des Schwefels: 82.0 mg $BaSO_4$.

Auswertung: Auf Grund der Selenbestimmung wurden 103.7 mg (Molgewicht: 291.02) Alkylthioselensäure-Monoätherat errechnet.

28.1 mg Se entsprechen 45.2 mg SeO_3 (0.356 mMol),
82.0 mg $BaSO_4$ entsprechen 11.2 mg S (0.351 mMol).

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Selentrioxid mit n-Butylmerkaptan in Äther bei -78^0 bildet sich in glatter Reaktion das Monoätherat der n-Butylthioselensäure. Die Substanz zersetzt sich beim Erwärmen auf Zimmertemperatur.

Versuch 20

Zweck: Darstellung des Natriumsalzes der n-Butylthioselensäure.

Durchführung: Aus ätherischer Alkylthioselensäure-Lösung wurde durch Zugabe von festem Natriummethanolat das Natriumsalz der Alkylthioselensäure ausgefällt und in der Umkehrfritte abfiltriert. Das anfänglich weisse Salz färbte sich aber bald rot.

Ergebnis: Das Salz der n-Butylthioselensäure ist bei Zimmertemperatur nicht stabil, sondern zerfällt unter Selenausscheidung.

3. Selentrioxid und Thiophenol

Versuch 21

Zweck: Umsetzung von Selentrioxid und Thiophenol bei -78° in ätherischer Lösung.

Ansatz: 922.9 mg SeO_3 = 7.27 mMol in ätherischer Lösung,
804.0 mg C_6H_5SH = 7.27 mMol in ätherischer Lösung.

Durchführung: Wie Versuch 18.

Ergebnis: In der gewonnenen ätherischen Lösung lässt sich Thioselenat-Ion nachweisen. Die freie Phenylthioselensäure, sowie deren Salz zerfallen bei Zimmertemperatur unter Selenausscheidung.

4. Selentrioxid und Benzylmerkaptan

Versuch 22

Zweck: Umsetzung von Selentrioxid mit Benzylmerkaptan bei -78° in ätherischer Lösung.

Ansatz: 1.297 g SeO_3 = 10.2 mMol in ätherischer Lösung,
1.273 g $C_6H_5CH_2SH$ = 10.2 mMol in ätherischer Lösung.

Durchführung: Wie Versuch 18.
Nach dem Abziehen des Äthers aus der Lösung bei -30° blieb eine feste weisse Verbindung zurück, die aber bei Erwärmung auf 20° Selenausscheidung zeigte.

Ergebnis: Die Benzylthioselensäure erwies sich bei Zimmertemperatur unbeständig. Sie zerfiel unter Ausscheidung von rotem Selen.

Versuch 23

Zweck: Isolierung und Analyse eines weiteren Zersetzungsproduktes der Benzylthioselensäure.

Durchführung: Das rote Zersetzungsgemisch der Benzylthioselensäure wurde mehrmals mit Wasser ausgezogen. Den Extrakt engte man bei Zimmertemperatur

im Vakuum ein, bis sich Kristalle abschieden. Zersetzung erfolgte unter Selen-Ausscheidung in der Hitze schnell (85-90°), in der Kälte langsam. Mit Silbernitrat erschien nur schwache Trübung.

Quantitative Analyse:

Einwaage: 84.5 mg für Wurtzschmitt-Aufschluss;
gefunden: 19.0 mg Se,
gefunden: 100.6 mg $BaSO_4$ = 13.8 mg S;

Auswertung: Legt man die Verbindung $Se(SO_2Benzyl)_2$ = Selendibenzylsulfinat (Molekulargewicht: 389.2) zugrunde, so ergibt sich für Se: 20.29% (gef. 22.56%), für S: 16.48% (gef. 16.37%), für $(Benzyl)_2$: 46.84%, für O_2: 16.45%.

Ergebnis: Als Zwischenprodukt beim Zerfall der Benzylthioselensäure konnte Selendibenzylsulfinat isoliert werden.

Versuch 24

Zweck: Herstellung des Natriumsalzes der Benzylthioselensäure.

Durchführung: Die ätherische Benzylthioselensäure (s. Versuch 22) wurde mit alkoholischer Natriumalkoholat-Lösung gegen Methylrot neutralisiert. Nach Abziehen des Lösungsmittels blieb ein weisses Salz zurück, das unbeschränkt haltbar war.

Qualitative Analyse: $SSeO_3^{--}$ +

Quantitative Analyse nach Wurtzschmitt-Aufschluss:

gefunden: 21.9 mg Se;
gefunden: 64.6 mg $BaSO_4$.

Auswertung: 21.9 mg Se entsprechen 35.2 mg SeO_3 = 0.277 mMol;
64.6 mg $BaSO_4$ entsprechen 8.9 mg S = 0.277 mMol;

Ergebnis: Das Natriumsalz der Benzylthioselensäure ist unbeschränkt haltbar und weist die theoretische Zusammensetzung auf.

5. Selentrioxid und Diäthylsulfid

Versuch 25

Zweck: Umsetzung von Selentrioxid mit Diäthylsulfid bei -78° in ätherischer Lösung.

Ansatz: 1.58 g SeO_3 = 12.4 mMol in ätherischer Lösung,
1.12 g $(CH_3CH_2)_2S$ = 12.4 mMol in ätherischer Lösung.

Durchführung: Die beiden Reaktionspartner wurden in ätherischer Lösung bei -78° vereinigt. Bei -30° filtrierte man die entstandene weisse, kristalline Verbindung unter Feuchtigkeitsausschluss in der Umkehrfritte. Es empfahl sich schnelles Arbeiten, da bei weiterer Erwärmung Selenausscheidung eintrat.

Quantitative Analyse:

Einwaage für Wurtzschmitt-Aufschluss 113.6 mg;
gefunden: 41.4 mg Se;
gefunden: 121.0 mg $BaSO_4$;

Auswertung: Die erhaltenen Werte von Se und S entsprechen 66.4 mg SeO_3 und 16.6 mg S. Theoretisch enthält das Monoaddukt von SeO_3 an Diäthylsulfid 16.8 mg S und 66.5 mg SeO_3.

Ergebnis: Selentrioxid und Diäthylsulfid reagieren in ätherischer Lösung bei -78° unter Adduktbildung zu der Verbindung $(C_2H_5)_2SSeO_3$.

Versuch 26

Zweck: Darstellung der N-Pyridin-Selentrioxid-Verbindung aus $(C_2H_5)_2SSeO_3$ und Pyridin.

Durchführung: Das Diäthylsulfid-Selentrioxid-Addukt wurde mit 50 ml Äther aufgenommen und bei -30° mit überschüssigem Pyridin versetzt. Unter Rühren erwärmte man auf Zimmertemperatur. Der weiss bleibende Niederschlag wurde unter Luftabschluss filtriert und mit Äther gewaschen (Schmp. 147°). Der Mischschmelzpunkt mit N-Pyridin-Selentrioxid (bereitet nach Vorschrift von DOSTAL [9]) ergab keine Depression.

Ergebnis: Diäthylsulfid-Selentrioxid-Addukt kann Selentrioxid an die stärkere Base Pyridin abgeben.

III. Einwirkung von Chlorselensäure auf Schwefelwasserstoff und dessen Alkyl- und Arylderivate

1. Chlorselensäure und Schwefelwasserstoff

Versuch 27

Zweck: Untersuchung der Einwirkung von Chlorselensäure auf flüssigen Schwefelwasserstoff in Abwesenheit eines Lösungsmittels.

Durchführung: 5 ml flüssiger Schwefelwasserstoff wurden bei -78^0 auf 88.1 mg Chlorselensäure kondensiert. An der Grenzfläche zwischen den beiden Schichten trat langsam Gelbfärbung auf, die sich immer mehr vertiefte und eine orangefarbene Tönung annahm. Beim Rühren flockte dicker Niederschlag aus. Der überschüssige Schwefelwasserstoff wurde im Vakuum bei -78^0 abgezogen, worauf man die zurückbleibende rotgelbe Substanz in 20 ml Äther derselben Temperatur aufnahm und unter Kühlung und Luftabschluss filtrierte.

Eine Probe des Filtrates ergab mit Silbernitrat nur weisse Ausfällung von Silberselenat und Silberchlorid, die sich nicht braun verfärbte. Der feste Rückstand liess sich nach der Oxydation als Selen und Schwefel identifizieren.

Ergebnis: Chlorselensäure wirkt auf flüssigen Schwefelwasserstoff bei -78^0 oxydierend unter Bildung von Selen und Schwefel in elementarer Form. Freie Thioselensäure wurde nicht vorgefunden.

Versuch 28

Zweck: Untersuchung der Reaktion einer ätherischen Schwefelwasserstofflösung mit ätherischer Chlorselensäure-Lösung bei -78^0.

Durchführung: Einige Kristalle der Chlorselensäure wurden in einem Reagenzglas in 5 ml absolutem Äther aufgenommen. In einem weiteren Reagenzglas befand sich ätherische Schwefelwasserstoff-Lösung. Beide Gefässe wurden nun durch ein kurzes Stück PVC-Schlauch verbunden und auf -78^0 gekühlt. Sodann sorgt man durch Umkippen der Flüssigkeiten für deren Vermischung. Es fiel sofort gelber Niederschlag aus. Da das Reaktionsprodukt noch Schwefelwasserstoff-Geruch aufwies, wurde der Äther mit dem überschüssigen Schwefelwasserstoff entfernt. Den zurückbleibenden Rest nahm man wieder in Äther auf und dekantierte die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit in metha-

nolisch-wässrige Silbernitrat-Lösung. Es entstand ein hellbrauner Niederschlag. Durch Zugabe von Ammoniak schieden sich schwarze Flocken ab.

Ergebnis: Bei der Umsetzung von Schwefelwasserstoff und Chlorselensäure in ätherischem Medium bei -78° fand neben einer Redoxreaktion noch die Bildung einer Thioselensäure statt, die durch ihr zersetzliches Silbersalz nachgewiesen wurde.

Versuch 29

Zweck: Bestimmung von ätherischer Schwefelwasserstoff-Lösung:

2 ml der ätherischen H_2S-Lösung werden unter gutem Schütteln langsam zu 20 ml n/10 Jod-Lösung getropft, die mit 1-2 g $NaHCO_3$ versetzt ist und etwa 10 Min. verschlossen stehen gelassen. Der Überschuss des Jods wird mit n/10 Thiosulfat gegen Stärke als Indikator zurücktitriert. Kurz vor Erreichen des Endpunktes säuert man zweckmässig mit verdünnter Essigsäure an. 1 ml n/10 Jod-Lösung entspricht 1.7 mg H_2S, d.s. 0.05 mMol.

Ergebnis: Ätherische Schwefelwasserstoff-Lösung läßt sich mit Jod in Gegenwart von Bicarbonat quantitativ zu Schwefel oxydieren.

Versuch 30

Zweck: Bestimmung von ätherischer Chlorselensäure-Lösung:

Die Pipettierung einer organischen Lösung bei tiefen Temperaturen stellt erhebliche Forderungen an rasches und präzises Arbeiten. Nur durch ausreichende Übung erreicht man gut übereinstimmende Werte, die freilich nie ganz an die Genauigkeit derjenigen herankommen, die man beim Arbeiten mit wässrigen Lösungen erzielen kann. Am besten eignen sich zum Abmessen Pipetten mit aufsetzbarem Kolben, die ein vorsichtiges Ansaugen ermöglichen. Ausserdem empfiehlt sich, durch Spülen mit gekühltem Äther, die Pipette auf die Temperatur der zu prüfenden Lösung zu bringen, dabei aber eventuell von aussen kondensiertes Wasser mit einem Filtrierpapier sorgfältig zu entfernen. 1 ml n/10 NaOH entspricht 5.4 mg, d.s. 0.033 mMol $HOSeO_2Cl$ in frisch zubereiteter ätherischer Lösung, die bei -78° entnommen wird.

Ergebnis: Die Acidität der Chlorselensäure-Lösung bei -78° lässt sich mit ausreichender Genauigkeit durch direkte Titration mit n/10 NaOH bestimmen.

Versuch 31

Zweck: Untersuchung der Einwirkung von ätherischer Chlorselensäure-Lösung auf ätherische Schwefelwasserstoff-Lösung bei -78^0 und einem Molverhältnis von 1:1.

Ansatz: 1 ml der ätherischen Chlorselensäure-Lösung verbraucht 0.75 ml n/10 NaOH, 40 ml entsprechen 163.4 mg = 1 mMol Chlorselensäure. 1 ml der ätherischen Schwefelwasserstoff-Lösung verbraucht 4.30 ml n/10 Jod; 4.66 ml entsprechen 34.0 mg = 1 mMol Schwefelwasserstoff.

Durchführung: Zu -78^0 kalter ätherischer Schwefelwasserstoff-Lösung lässt man unter Rühren aus einem Tropftrichter, der ebenfalls mit Tri und Trockeneis gekühlt wird, die ätherische Chlorselensäure-Lösung langsam zutropfen. Beginnt sich Selen abzuscheiden, so sind Spuren Feuchtigkeit in die Apparatur gedrungen, und der Ansatz muss wegen unerwünschter Nebenreaktionen verworfen werden. Bleibt die Lösung klar, so kann man zu weiterer Aufarbeitung den Äther mit nicht umgesetztem Schwefelwasserstoff sowie den entstandenen Chlorwasserstoff bei gleicher Temperatur abziehen. Zurück bleibt ein gelb gefärbtes Öl.

Qualitative Analyse: Ein Tropfen der erhaltenen Substanz wird mit Äther aufgenommen und mit wässrig-methanolischer Silbernitrat-Lösung versetzt. Es fällt weissgelber Niederschlag aus, der rasch braun wird.

Quantitative Analyse: Ein Tropfen wird nach oxydierender Behandlung auf Selen- und Schwefel-Gehalt untersucht.

gefunden: 34.7 mg Se = 0.4395 mMol Se,
gefunden: 62.6 mg $BaSO_4$ = 8.6 mg S = 0.270 mMol S,
Se : S = 100 : 61.5.

Ergebnis: Das erhaltene Endprodukt enthält Thioselensäure. Selen verhält sich zum vorhandenen Schwefel wie 1:0.615.

Versuch 32

Zweck: Untersuchung der Einwirkung von Chlorselensäure auf Schwefelwasserstoff in Äther bei -78^0 und einem Molverhältnis von 1:2.

Ansatz: 1 ml ätherische $HOSeO_2Cl$ verbraucht 0.75 ml n/10 NaOH,
40 ml ätherische $HOSeO_2Cl$-Lösung entsprechen 163.4 mg = 1 mMol $HOSeO_2Cl$.

1 ml ätherische H_2S-Lösung verbraucht 5.21 ml Jod, 7.70ml ätherische H_2S-Lösung entsprechen 68.0 mg = 2 mMol H_2S.

Durchführung: Wie bei Versuch 31 wurde die auf -78° gekühlte ätherische Schwefelwasserstoff-Lösung mit der ebenso kalten ätherischen Chlorselensäure-Lösung versetzt. Nach guter Durchmischung wurde der Äther entfernt und der ziemlich klare ölige Rückstand nach oxydierender Behandlung der Analyse unterworfen.

Quantitative Analyse:

gefunden: 27.6 mg Se = 0.349 mMol,

gefunden: 52.3 mg $BaSO_4$ = 7.2 mg S = 0.224 mMol.

Ergebnis: Überschüssiger Schwefelwasserstoff erhöht den Schwefelgehalt im Endprodukt. Se : S = 1 : 0.64.

Versuch 33

Zweck: Untersuchung der Einwirkung von Chlorselensäure auf Schwefelwasserstoff bei -78° in Äther bei einem Molverhältnis 2:1.

Ansatz: 55.2 ml der ätherischen $HOSeO_2Cl$-Lösung entsprechen 226.0 mg = 1.383 mMol $HOSeO_2Cl$.
1 ml der ätherischen H_2S-Lösung verbraucht 4.30 ml n/10 Jod,
3.21 ml der ätherischen H_2S-Lösung entsprechen 23.5 mg = 0.691 mMol H_2S.

Durchführung: Wie bei Versuch 31 wurde die auf -78° gekühlte ätherische Schwefelwasserstoff-Lösung mit der ebenso kalten ätherischen Chlorselensäure-Lösung versetzt. Die ursprünglich klare Lösung färbte sich bald gelb. Nach Abziehen des Äthers enthielt der ölige Rückstand bereits so viel Selen- und Schwefel-Niederschlag, welcher durch Redoxreaktion entstanden war, dass sich eine quantitative Analyse erübrigte.

Qualitative Analyse: Der Rückstand wurde mit Äther aufgenommen, so schnell wie möglich unter Kühlung und Feuchtigkeitsausschluss vom entstandenen Niederschlag filtriert. Mit methanolisch-wässriger Silbernitrat-Lösung zeigte sich nur noch geringe Bildung des zersetzlichen Silberthioselenats.

Ergebnis: Ein Überschuss an Chlorselensäure stört die Existenz der Thioselensäure erheblich.

Versuch 34

Zweck: Prüfung des Einflusses, den die Reihenfolge der Vereinigung der Komponenten nimmt, bei gleichem Molverhältnis.

Ansatz: Wie bei Versuch 31.

Durchführung: In Umkehrung der Reihenfolge liess man diesesmal auf -78^0 gekühlte ätherische Schwefelwasserstoff-Lösung zu ebenso kalter ätherischer Chlorselensäure-Lösung tropfen. Wie üblich wurde der nicht umgesetzte Schwefelwasserstoff, der entstandene Chlorwasserstoff mit dem Äther abgezogen. Um entstandenen Niederschlag aus Selen und Schwefel abzutrennen, nahm man den Rückstand wieder mit Äther auf und filtrierte in der Umkehrfritte unter Kühlung und Feuchtigkeitsausschluss. 10 ml vom Filtrat abpipettiert und oxydierender Behandlung unterworfen, ergeben bei der Analyse folgendes Bild.

Quantitative Analyse:

gefunden: 27.2 mg Se = 0.344 mMol,
gefunden: 18.4 mg $BaSO_4$ = 2.5 mg S = 0.079 mMol.

Ergebnis: Die Zugabe von Schwefelwasserstoff zu Chlorselensäure ist nicht so günstig wie die umgekehrte Reihenfolge. Die Ausbeute an Thioselensäure ist infolge Begünstigung der Redoxreaktion sehr vermindert. Das gefundene Verhältnis von Se : S beträgt 1 : 22.9.

Versuch 35

Zweck: Untersuchung der Temperaturerhöhung bei der Thiolyse.

Ansatz: Wie bei Versuch 31.

Durchführung: Um den Einfluss der Reaktionstemperatur zu ergründen, liess man bei -50^0 ätherische Chlorselensäure-Lösung auf ätherische Schwefelwasserstoff-Lösung der gleichen Temperatur einwirken. Es trat sofort Ausscheidung von gelbem Niederschlag ein. Auch bei schnellster Aufbereitung konnten qualitativ nur noch Spuren des zersetzlichen Silbersalzes der Thioselensäure nachgewiesen werden.

Ergebnis: Bei Temperaturerhöhung verläuft die Reaktion hauptsächlich in Richtung der Oxydation des Schwefelwasserstoffs zu Schwefel unter Reduktion zu Selen.

Versuch 36

Zweck: Darstellung der Salze der Thioselensäure.

Durchführung: Da mit keiner grossen Stabilität gegen nucleophile Reagenzien zu rechnen ist, fügt man die Basen bei -78° zu ätherischer Thioselensäure-Lösung.

Durch Einleiten von über Ätznatron getrockneten Ammoniaks erhält man weisses Ammoniumthioselenat, das aber bei Erwärmung auf Zimmertemperatur zunehmender Zersetzung unter Selen-Bildung unterliegt. Durch Zugabe von festem Natriumalkoholat wurde weisses Natriumthioselenat gewonnen. Es erwies sich ebenso thermisch instabil.

Ergebnis: Ammonium- und Natriumsalze der Thioselensäure sind nur bei tiefen Temperaturen beständig.

Zusammenfassendes Ergebnis der Versuche 30-35:

Wegen der grossen Oxydationskraft der Chlorselensäure und der geringen Thermostabilität der Thioselensäure kann die Existenz einer Monosulfandiselensäure ausgeschlossen werden, so dass die Verhältniszahlen von Selen und Schwefel direkt über die Ausbeute an Thioselensäure Auskunft geben. So resultierten folgende Ausbeuten an Thioselensäure: Versuch 31: 61.5%, Versuch 32: 64.5%, Versuch 34: 22.9%.

2. Chlorselensäure und Butylmerkaptan

Versuch 37

Zweck: Umsetzung von Chlorselensäure mit Butylmerkaptan in Frigen bei -78°.

Ansatz: 201.4 mg $ClSeO_3H$ = 1.23 mMol,
111.2 mg BuSH = 1.23 mMol,
100 ml trockenes Frigen.

Durchführung: Bei -40° wurde frisch hergestellte Chlorselensäure in Frigen gerührt. Ein Teil der Säure ging in Lösung, der andere sammelte sich in Tröpfchen am Boden. Nach dem Abkühlen auf -78° fügte man im Vakuum durch Kondensation noch Butylmerkaptan zu und sorgte durch magnetisches Rühren für eine gute Durchmischung. Bei einwandfreiem Arbeiten fällt weder Selen noch Schwefel aus. Da es nicht möglich ist, nicht umgesetzte Ausgangsstoffe neben

dem entstehenden Thioselensäurederivat zu identifizieren, wurde der am leichtesten abtrennbare Chlorwasserstoff zur Analyse benutzt. Man erwärmte auf -40° und trennte im Vakuum die flüchtigen Bestandteile Frigen und Chlorwasserstoff ab und fing sie in überschüssiger n/10 Natronlauge auf. Diese wurde mit n/10 Salzsäure zurücktitriert. Die gefundene Menge Chlorwasserstoff gab Auskunft über die stattgefundene Reaktion zwischen Chlorselensäure und Butylmerkaptan unter Abspaltung von Chlorwasserstoff.

Qualitative Analyse: Zusatz von Silbernitrat zeigte Thioselenat-Reaktion.

Quantitative Analyse: Verbrauch n/10 NaOH: 5.7 ml.

Auswertung: 5.7 ml n/10 NaOH entsprechen 20.8 mg HCl, d.s. 46.3% vom Gesamt-Halogenwasserstoff in der Chlorselensäure.

Ergebnis: n-Butylmerkaptan setzt sich bei -78° mit Chlorselensäure in 46.3proz. Ausbeute zu Butylthioselensäure um.

3. Chlorselensäure und Thiophenol.

Versuch 38

Zweck: Umsetzung von Chlorselensäure mit Thiophenol in Frigen bei -78°.

Ansatz: 228.5 mg $ClSeO_3H$ = 1.398 mMol,
154.1 mg C_6H_5SH = 1.398 mMol,
100 ml trockenes Frigen.

Durchführung: Unter Rühren brachte man Chlorselensäure mit Thiophenol in Frigen bei -78° zur Umsetzung. Bei -40° zog man das Frigen mit dem entstandenen Chlorwasserstoff ab und nahm letzteres mit überschüssiger n/10 NaOH auf. Unverbrauchtes NaOH wurde gegen Methylrot zurücktitriert.

Qualitative Analyse: Thioselenat +.

Quantitative Analyse: Verbrauch n/10 NaOH: 5.51 ml.

Auswertung: 5.51 ml n/10 NaOH entsprechen 20.1 mg HCl, d.s. 39.4% des Gesamt-Chlorwasserstoffs in der Chlorselensäure.

Ergebnis: Thiophenol lässt sich bei -78° mit Chlorselensäure zu Phenylthioselensäure in 39.4proz. Ausbeute thiolysieren.

4. Chlorselensäure und Diäthylsulfid

Versuch 39

Zweck: Umsetzung von Chlorselensäure mit Diäthylsulfid in Frigen bei -78°.

Ansatz: 247.2 mg = 1.513 mMol $ClSeO_3H$,
136.3 mg = 1.513 mMol $(C_2H_5)_2S$,
120 ml trockenes Frigen.

Durchführung: Frisch hergestellte Chlorselensäure wurde mit Frigen aufgenommen und mit Diäthylsulfid bei -78° zur Reaktion gebracht. Es trat sofort heftige Chlorwasserstoff-Entwicklung und Niederschlags-Bildung ein. Nach Abziehen des Lösungsmittels bei -30° verblieb ein weisser kristalliner Rückstand. Da das theoretisch entstehende Diäthylsulfid-Selentrioxid-Addukt bereits unter grossen Schwierigkeiten wegen der thermischen Zersetzlichkeit nachgewiesen wurde, (s.S.52) griff man diesesmal nur auf die präparative Methode zurück. Mit ätherischer Pyridin-Lösung ging mit Leichtigkeit eine Umselenonierung vor sich. Das entstehende thermisch stabile Pyridin-Selentrioxid-Addukt wies nach sorgfältigem Auswaschen mit Äther unter Feuchtigkeitsausschluss und Trocknen einen Schmp. von 147° auf.

Ergebnis: Chlorselensäure kann auf Lewisbasen selenonierend unter Chlorwasserstoff-Entwicklung einwirken. Mit Diäthylsulfid bildet sich ebenso wie mit Selenstrioxid das Addukt $(C_2H_5)_2SSeO_3$. Bei Umsetzung von $(C_2H_5)_2SSeO_3$ mit Pyridin entsteht N-Pyridin-Selenonsäure.

IV. Thiolyse von Chlorselensäureestern

1. Thiolyse von Chlorselensäuretrimethylsilylester

Versuch 40

Zweck: Umsetzung von Trimethylsilylchlorselensäurechlorid mit Schwefelwasserstoff in Äther bei -78° im Molverhältnis 1:1.

Ansatz: 229.4 mg = 0.974 mMol $(CH_3)_3SiOSeO_2Cl$,
1 ml der ätherischen H_2S-Lösung verbraucht 3.25 ml Jod,
6.01 ml ätherische H_2S-Lösung entsprechen 33.2 mg H_2S = 0.974 mMol H_2S,
100 ml trockenen Äther.

Durchführung: Frisch hergestellter Chlorselensäuretrimethylsilylester wurde bei -78° mit 100 ml Äther aufgenommen und in einen mit Tri und Trockeneis gekühlten Tropftrichter übergeführt. Aus diesem liess man zu ebenso kalter ätherischer H_2S-Lösung unter Rühren den Ester langsam zufliessen. Unter Ausschluss von Feuchtigkeit lief keine Redoxreaktion ab, die entstehende Lösung blieb klar. Der im Vakuum bei -50° entfernte Äther enthielt Chlorwasserstoff und Spuren Schwefelwasserstoff. Zurück blieb klares gelbstichiges Öl, das bei Zimmertemperatur Selenausscheidung zeigte.

Qualitative Analyse: Thioselenat +.

Quantitative Analyse: Nach Wurtzschmitt-Aufschluss einer Probe:

gefunden: 14.7 mg Se = 0.186 mMol

38.3 mg $BaSO_4$ = 5.2 mg S = 0.164 mMol

Auswertung: Se : S = 1 : 0.88 Mol.

Ergebnis: Trimethylchlorsilan reagiert mit Schwefelwasserstoff zu dem entsprechenden Ester der Thioselensäure.

Versuch 41

Zweck: Umsetzung von Trimethylsilylchlorselensäurechlorid mit Schwefelwasserstoff bei -78° im Molverhältnis 2:1.

Ansatz: 257.3 mg = 1.092 mMol $(CH_3)_3SiOSeO_2Cl$ in ätherischer Lösung,
1 ml der ätherischen H_2S-Lösung verbraucht 3.27 ml Jod,
3.35 ml entsprechen 18.6 mg = 0.546 mMol H_2S,
100 ml trockenen Äther.

Durchführung: Das Trimethylsilylchlorselensäurechlorid wurde bei -78° vereinigt. Unter sorgfältigem Ausschluss von Luftfeuchtigkeit trat keine Selenausfällung ein. Beim Einengen der Reaktionsflüssigkeit fiel weisser kristalliner Niederschlag aus. Die überstehende Lösung wurde abdekantiert, die Kristalle in -78° kaltem Äther aufgenommen und filtriert, der Rückstand der Analyse unterworfen. Bei -50° trat bereits Selenausscheidung infolge Zersetzung ein.

Qualitative Analyse: Thioselenat +.

Quantitative Analyse: Nach Wurtzschmitt-Aufschluss einer Probe:

gefunden: Se 16.7 mg = 0.211 mMol,

gefunden: $BaSO_4$ 23.9 mg = 3.3 mg S = 0.102 mMol.

Auswertung: Se : S = 1 : 0.48 Mol.

Ergebnis: Aus Trimethylsilylselensäurechlorid und Schwefelwasserstoff kann bei entsprechendem Molverhältnis die Bildung von Bis-trimethylsilylselenyl-monosulfan bevorzugt werden. Die Verbindung beginnt sich bei -50° bereits zu zersetzen.

Versuch 42

Zweck: Versuch der Thiolyse von Bis-trimethylsilyl-selenat mit Schwefelwasserstoff bei -78°.

Durchführung: Ätherische Bis-trimethylsilyl-selenat-Lösung wurde mit ätherischer Schwefelwasserstoff-Lösung bei -78° vereinigt. Nach einstündigem Rühren zog man das Lösungsmittel mit dem unverbrauchten Schwefelwasserstoff wieder ab. Der Rückstand konnte im Ölvakuum destilliert werden. Der Sdp. 61° stimmte mit dem des Ausgangsproduktes überein.

Ergebnis: Bis-trimethylsilyl-selenat wurde von Schwefelwasserstoff bei -78° nicht thiolysiert. Die SiOS-Gruppierung blieb also unter den angegebenen Reaktionsbedingungen erhalten.

2. Thiolyse von Chlorselensäuretrimethylstannylester

Versuch 43

Zweck: Versuch der qualitativen Identifizierung des Chlorselensäuretrimethylstannylesters durch Thiolyse.

Durchführung: Nachdem man ätherische Schwefelwasserstoff-Lösung mit der ätherischen Ester-Lösung vereinigt hatte, konnte mit Silbernitrat der Thioselensäuretrimethylstannylester nachgewiesen werden. Es schieden sich orangegelbe Flocken ab, die sofort braun wurden.

Bei der Gegenprobe liess man ätherische Trimethylchlorstannan-Lösung auf ätherische Schwefelwasserstoff-Lösung einwirken. Es erfolgte keinerlei Reaktion.

Ergebnis: Chlorselensäuretrimethylstannylester vermag mit Schwefelwasserstoff zu Thioselensäuretrimethylstannylester zu reagieren, der als zersetzliches Silbersalz nachgewiesen werden kann.

3. Thiolyse von Chlorselensäuretriphenylstannylester

Versuch 44

Zweck: Versuch der Thiolyse von Chlorselensäuretriphenylstannylester mit Schwefelwasserstoff.

Ansatz: 219.8 mg Chlorselensäuretriphenylester = 0.429 mMol,
1 ml ätherische H_2S-Lösung verbraucht 4.7 ml Jod,
1.83 ml ätherische H_2S-Lösung entspricht 14.7 mg H_2S = 0.429 mMol.

Durchführung: Bei -78° wurde die ätherische Chlorselensäuretriphenylstannylester-Lösung mit ätherischer Schwefelwasserstoff-Lösung zur Umsetzung gebracht. Die resultierende Lösung zersetzte sich bei Zimmertemperatur unter Gelbfärbung und Niederschlagsbildung. Der ätherfreie Rückstand war nur bei tiefen Temperaturen einige Zeit beständig.

Qualitative Analyse: $SSeO_3^{--}$+.

Quantitative Analyse: Nach Wurtzschmitt-Aufschluss einer Probe:
gefunden: Se 9.0 mg = 0.116 mMol,
gefunden: $BaSO_4$ 18.8 mg = 2.6 mg S = 0.08 mMol.

Auswertung: Se : S = 1 : 0.70 Mol.

Ergebnis: Chlorselensäuretriphenylstannylester kann mit Schwefelwasserstoff in ätherischer Lösung bei -78° in Thioselensäuretriphenylstannylester übergeführt werden.

V. Thiolyse von Fluorselensäure mit Schwefelwasserstoff

Versuch 45

Zweck: Umsetzung von Fluorselensäure mit Schwefelwasserstoff im Überschuss bei -78° ohne Lösungsmittel.

Durchführung: 220 mg Fluorselensäure wurde bei -78° mit flüssigem Schwefelwasserstoff überschichtet. Das magnetische Rühren unterblieb, da die Fluorselensäure glasig erstarrt war und den Magnetrührer eingeschlossen hielt. Im Gegensatz zur Chlorselensäure verursachte der Schwefelwasserstoff an der Grenzfläche keine Redox-Reaktion. Die Reaktionspartner blieben vollkommen farblos. Nach Abziehen des Schwefelwasserstoffs war die Fluorselensäure unverändert.

Ergebnis: Flüssiger Schwefelwasserstoff reagierte bei -78° nicht mit Fluorselensäure.

Versuch 46

Zweck: Umsetzung von Fluorselensäure mit Schwefelwasserstoff bei -78° in Frigen.

Durchführung: Einige Tropfen Fluorselensäure wurden in Frigen gelöst und bei -78° mit Schwefelwasserstoff behandelt. Nach Abtrennung der flüchtigen Bestandteile konnte kein Thioselenat nachgewiesen werden, es fand aber auch keine Reduktion zu Selen statt.

Ergebnis: Auch in Frigen fand zwischen Fluorselensäure und Schwefelwasserstoff bei -78° keine Reaktion statt.

Zusammenfassung

Es wurde ein Verfahren ausgearbeitet, nach dem die bis jetzt noch unbekannte Chlorselensäure und Fluorselensäure erhalten wird. Diese Verbindungen entstehen bei der Umsetzung von Selentrioxid mit wasserfreiem Halogenwasserstoff unter schonenden Bedingungen nach folgender Gleichung:

$$SeO_3 + HHal \longrightarrow HalSeO_3H$$

Als Reaktionsmedium bei der Darstellung der Chlorselensäure eignet sich vorzüglich Schwefeldioxid. Die Synthese der Fluorselensäure verlief in flüssigem Fluorwasserstoff mit maximaler Ausbeute. Die Chlorselensäure ist oberhalb -10^0 nicht mehr beständig, während die Fluorselensäure bei Zimmertemperatur unzersetzt haltbar ist.

Im Trimethylsilylselenylchlorid fand sich ein stabiles Derivat der Chlorselensäure, dessen Bildung nach folgenden Gleichungen erfolgte:

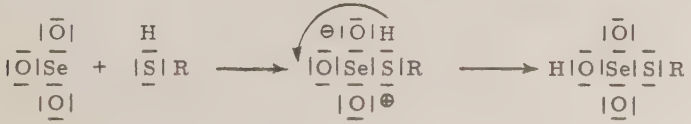
$$(CH_3)_3SiCl + SeO_3 \longrightarrow (CH_3)_3SiOSeO_2Cl$$

$$(CH_3)_3SiCl + HOSeO_2Cl \longrightarrow HCl + (CH_3)_3SiOSeO_2Cl$$

Die auf die Chlorselensäurestannylester gesetzten Hoffnungen wurden nicht erfüllt. Trimethylstannylester hat eine sehr geringe Bildungstendenz, während Triphenylstannylester bei Zimmertemperatur intermolekulare Reaktionen eingeht.

Thioselensäure war weder in Form der freien Säure noch ihrer Derivate bekannt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Wege zu ihrer Herstellung beschritten.

In wässrig organischer Phase gelang der Schwefelabbau mit Selenit-Ion. Selentrioxid und Schwefelwasserstoff reagierten nur unter Redoxerscheinung. Bessere Erfolge zeigte die Umsetzung von Selentrioxid mit den Alkyl- bzw. Arylderivaten des Schwefelwasserstoffs. Sie führte in glatter Reaktion nach der Gleichung



zu den freien Alkyl- bzw. Arylthioselensäuren, die in ätherischer Lösung oder in Substanz bei -78° haltbar sind. Im Natriumbenzylthioselenat wurde eine beständige Thioselenverbindung gefunden.

Dialkylsulfid reagierte mit Selentrioxid unter Adduktbildung. Eine Umlagerung in den Dialkylester der Thioselensäure konnte nicht beobachtet werden.

Die freie Thioselensäure entstand bei der Thiolyse von Chlorselensäure bei -78° nach

$$HOSeO_2Cl + HSH \longrightarrow HOSeO_2SH + HCl.$$

Die Umsetzung von Chlorselensäure mit Merkaptanen lieferte nach der Gleichung

$$HOSeO_2Cl + HSR \longrightarrow HOSeO_2SR + HCl$$

die freien Alkyl- bzw. Arylthioselensäuren, während Chlorselensäure mit Dialkylsulfid so reagierte, als wäre es einfach ein Addukt von Selentrioxid an Chlorwasserstoff. Dabei entstand wieder das Selentrioxid-Addukt an den Thioäther.

Die Thiolyse des Chlorsäuretrimethylsilylesters erbrachte nach

$$(CH_3)_3SiOSeO_2Cl + HSH \longrightarrow (CH_3)_3SiOSeO_2SH + HCl$$

$$(CH_3)_3SiOSeO_2SH + ClSeO_3OSi(CH_3)_3 \longrightarrow [(CH_3)_3SiOSeO_2]_2S + HCl$$

den Silylester der Thioselensäure bzw. das Bis-trimethylsilylselenyl-monosulfan.

Auch die Thiolyse der Chlorselensäurestannylester lieferte nach folgenden Gleichungen

$$(CH_3)_3SnOSeO_2Cl + HSH \longrightarrow (CH_3)_3SnOSeO_2SH + HCl$$

$$(C_6H_5)_3SnOSeO_2Cl + HSH \longrightarrow (C_6H_5)_3SnOSeO_2Cl + HCl$$

die dazugehörigen Thioselensäurestannylester.
Bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Fluorselensäure stellte sich heraus, dass keine Thiolyse stattfindet.

$$HFSeO_3 + HSH \not\longrightarrow HOSeO_2SH + HF.$$

Literaturverzeichnis

1) W. KOSSEL, Ann.Physik (4), 49, 229 (1916)
2) G.N. LEWIS, J.Am.Chem.Soc. 38, 762 (1916)
3) K. DOSTAL, Collect.czechoslov.chem.Commun. 20, 1053 (1955)
4) K. DOSTAL, M.Cernohorsky, Chem.Listy 50, 702 (1956)
5) P. BAUMGARTEN, Chemie 55, 115 (1942)
6) R. BUNSEN, "Massanalyse I", G. JANDER, K.F. JAHR
7) Diplomarbeit I. WILHELM
8) M. SCHMIDT, I. WILHELM, unveröffentlicht
9) K. DOSTAL, J. KREJCI, Z.anorg.Chem. 296, 29 (1958)
10) H.A. LEHMANN, G. KRÜGER, Z.anorg.allg.Chem. 267, 324 (1952)
11) I.F. TOUL, K. DOSTAL, Collect.czechoslov.chem.Commun. 16, 531 (1951)
12) R.R.Le G. WORSLEY, H.B. BAKER, J.Chem.Soc. 123, 2874 (1923)
13) J.MEYER, A.PAWLETTA, Berl.Ber. 60, 985 (1927)
14) M. SCHMIDT, H. SCHMIDBAUER, Angew.Chem. 70, 657 (1958)
15) I. RUIDISCH, Dissertation 1960
16) H. SCHMIDBAUER, Dissertation 1959
17) J. MEYER, L. SPEICH, Z.anorg.Chem. 118, 9, 23, 34, (1921)
18) A.I. LICHACEVA, Zurnal obscej Chim. (russ) 7 (1937) 959/61, 2298
19) H. BARTELS, E. CLASS, Helvetica chimica Acta XIV (45) 179 (1962)
20) C.F. CAPAUN, J.pr.Chem. 21, 310 (1840)
21) J.MILBAUER, Photogr. Korresp. 65, 11 (1929)
22) M. SCHMIDT, G. TALSKY, Chem.Ber. 90, 1673 (1957)
23) H. KREBS, Z.anorg.allg.Chem. 275, 147 (1954); 281, 187 (1954)
24) M. SCHMIDT, Z.anorg.Chem. 289, 141 (1957)
25) E.B. BENGER, J.Am.Soc. 39, 2171 (1917)
26) O. VOSS, Acta chem.scand. 4, 1499 (1950); C. 7275 (1953)
27) G. TALSKY, Dissertation 1959
28) M. SCHMIDT, Z.anorg.allg.Chem. 289, 141 (1957)
29) M.R. KULA, Dissertation 1962
30) E. KRAUSE, Ber. 51, 912 (1918)
31) H. LUX, Präparative Chemie
32) I.H. SOMMER, E.W. PETRUSKA, F.C. WHITMORE, J.Amer.chem.Soc. 68, 2282 (1946)
33) G. BRAUER, Handbuch der präp. anorg. Chemie

Lebenslauf

Am 25. März 1930 wurde ich in Augsburg als Tochter des Justizassistent a. D. Albert Wilhelm und seiner Ehefrau Pauline, geb. Dietl, geboren.

Nach vierjähriger Volksschulzeit trat ich dort in die Oberschule am Frauentor ein. 1948 legte ich an der Oberrealschule des Englischen Institutes meine Reifeprüfung ab. Noch im gleichen Jahr begann ich mein Studium an der Philosophisch-Theologischen Hochschule St. Stephan in Augsburg. Im Jahre 1949 wurde ich an der Universität München zum Studium der Chemie zugelassen. Nach dem Diplom-Vorexamen im November 1953 und der Diplom-Chemiker-Hauptprüfung im Februar 1959 führte ich bis Juli 1962 am Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Max Schmidt meine Diplom- und Doktorarbeit durch.